

547848

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. September 2004 (30.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/083516 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D06P 5/13, 5/02,
D06L 3/02, C02F 1/72, C11D 3/395, 3/39

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002274

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. März 2004 (05.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 11 766.0 18. März 2003 (18.03.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CHEMICALS AG [DE/DE]; 51368 Lev-
erkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VOGT, Uwe [DE/DE];
Forellenweg 52, 40764 Langenfeld (DE). FRANKE, Gün-
ter [DE/DE]; Landrat-Trimborn-Str. 60, 42799 Leichlin-
gen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CHEMICALS AG;
Law & Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OXIDATION SYSTEM CONTAINING A MACROCYCLIC METAL COMPLEX, THE PRODUCTION THEREOF
AND ITS USE

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSSYSTEM ENTHALTEND EINEN MAKROCYCLISCHEN METALLKOMPLEX, DESSEN
HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an oxidation system containing a macrocyclic metal complex, an oxidizing agent and an
oxidation-increasing compound. This oxidation system is suited for use under diverse reaction conditions for oxidizing oxidizable
substances by brining the oxidizable substance into contact with the special oxidation system. It is possible to use this oxidation
system, for example, in a method for removing excess unbound dye from textile materials after a dyeing process.

(57) Zusammenfassung: Bereitgestellt wird Oxidationssystem enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex, ein Oxidations-
mittel und eine oxidationsverstärkende Verbindung. Dieses Oxidationssystem eignet sich unter vielfältigen Reaktionsbedingungen
zur Oxidation von oxidierbaren Substanzen, indem man die oxidierbare Substanz mit dem speziellen Oxidationssystem in Kontakt
bringt. Möglich ist beispielsweise der Einsatz in einem Verfahren zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von
textilen Materialien nach einer Färbung.

WO 2004/083516 A1

Oxidationssystem enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex, dessen Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Oxidationssystem enthaltend einen makrocyclischen Metallkomplex, ein Oxidationsmittel und eine oxidationsverstärkende Verbindung und ferner ein
5 Verfahren zur Oxidation von oxidierbaren Substanzen, indem man die oxidierbare Substanz mit dem speziellen Oxidationssystem in Kontakt bringt.

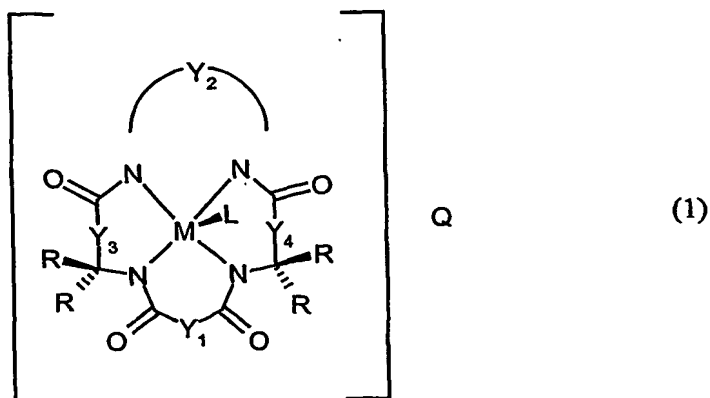
Aus EP-A-0 918 840, US-A-6,099,586 und WO-A-02/16330 sind spezielle makrocyclische Metallkomplexe bekannt, die als Bleichaktivatoren Verwendung finden können. In Kombination mit einer Peroxidquelle, bevorzugt Wasserstoffperoxid, ist mit diesen Bleichaktivatoren die
10 Durchführung von Oxidationsreaktionen möglich. Derartige Oxidationsreaktionen werden zum Beispiel in der Papierbleiche, in der Entfärbung von gefärbten Abwässern oder in der Entschwefelung von Kraftstoffen durchgeführt. Auch der Einsatz in Haushaltswaschmitteln zur Entfernung bzw. Entfärbung von Verschmutzungen auf der Wäsche und in der Waschflotte wird beschrieben. Bei all diesen Anwendungen führt der Einsatz der speziellen makrocyclischen
15 Metallkomplexe zu einer Verbesserung der Ergebnisse im Vergleich zur alleinigen Behandlung nur mit einer Peroxidquelle.

Aufgrund der Vielzahl möglicher Oxidationsreaktionen besteht ein Interesse daran, möglichst breit einsetzbare verbesserte Oxidationssysteme bereitzustellen.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass durch den Zusatz von speziellen oxidations-
20 verstärkenden Verbindungen zu einem makrocyclischen Metallkomplex und einem Oxidationsmittel die Oxidationswirkung ganz unerwartet deutlich verbessert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Oxidationssystem enthaltend die drei Komponenten

- 1) einen makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (I)



worin

Y_1 , Y_3 und Y_4 unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder ein Brückenglied darstellen, welches 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatome in der Brücke enthält,

5 Y_2 ein Brückenglied mit mindestens 1 Kohlenstoffatom in der Brücke darstellt,

R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH_2CF_3 oder CF_3 bedeuten oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist,

10 M ein Übergangsmetall in den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI ist oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 des Periodensystems der Elemente,

15 Q ein Gegenion ist, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht

L ein weiterer Ligand ist.

2) ein Oxidationsmittel und

20 3) eine oxidationsverstärkende Verbindung.

Bevorzugt stehen in der allgemeinen Formel (1)

Y₁, Y₃ und Y₄ unabhängig voneinander für eine (-CH₂-)_x Gruppe, wobei x gleich 1, 2 oder 3 ist und ein oder mehrere H Atome in der (-CH₂-)_x Gruppe durch einen Rest Rⁱ substituiert sein können, wobei Rⁱ für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste Rⁱ, die an zwei benachbarte C-Atome der (-CH₂-)_x Gruppe gebunden sind, zusammen einen Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann.

Y₂ steht in der allgemeinen Formel (1) bevorzugt für

ein Brückenglied mit 1,2 oder 3 Kohlenstoffatomen in der Brücke, bevorzugt für eine (-CH₂-)_y Gruppe, wobei y gleich 1 oder 2 ist und ein oder mehrere H Atome in der (-CH₂-)_x Gruppe durch einen Rest Rⁱⁱ substituiert sein können, wobei Rⁱⁱ für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste Rⁱⁱ, die an zwei benachbarte C-Atome der (-CH₂-)_x Gruppe gebunden sind, zusammen einen gegebenenfalls substituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann, bevorzugt einen Benzolring, welcher durch elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste substituiert sein kann.

Die Reste R stehen in der allgemeinen Formel (1) unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₂-C₁₂-Alkynyl, C₁-C₁₂-Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH₂CF₃ oder CF₃ oder zwei Reste R, die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, bilden zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, C₃-C₈-Cycloalkyl- oder C₄-C₁₂-Cycloalkenylring, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist.

In der allgemeinen Formel (1) steht das Metall M für ein Übergangsmetall mit den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI oder wird ausgewählt aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt steht das Metall M für Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und/oder Pt. Mischungen von Metallen der vorgenannten Oxidationsstufen bzw. aus den genannten Gruppen des Periodensystems der Elemente sind ebenfalls möglich.

In der allgemeinen Formel (1) steht Q für ein Gegenion ist, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht. Der Metallligand-Komplex ist

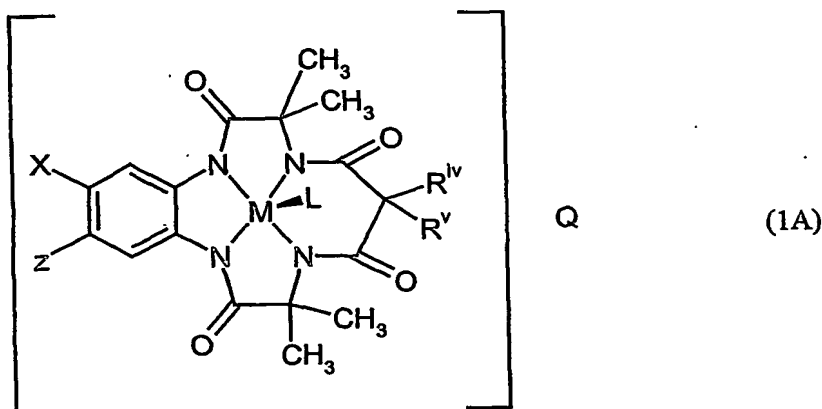
üblicherweise negativ, bevorzugt -1 . Demzufolge ist das Gegenion in der Regel positiv geladen, bei einer bevorzugten negativen Ladung von -1 entsprechend $+1$.

- Geeigneterweise steht Q für ein Alkalimetall-Gegenion, bevorzugt Kalium, Lithium oder Natrium, $\text{NR}^{\text{iii}}_4^+$ und $\text{PR}^{\text{iii}}_4^+$, wobei R^{iii} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl darstellen können oder zusammen einen Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen Aryl-Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthält.

L ist jeder weitere Ligand, der an M koordiniert sein kann. Bevorzugt handelt es sich um einen labilen Liganden, insbesondere um H_2O , Cl oder CN.

- 10 Die vorstehend genannten bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen für die Reste Y_1 - Y_4 , R, R^{i} , R^{ii} , R^{iii} , Q und L können beliebig miteinander kombiniert werden.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Oxidationssystem makrocyclische Metallkomplexe der allgemeinen Formel (1A) eingesetzt,



- 15 worin

X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff, elektronenabgebende oder elektronenziehende Gruppen bedeuten,

R^{iv} und R^{v} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkynyl-, Alkylaryl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste darstellen oder R^{iv} und R^{v} zusammen einen Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann,

M ein Übergangsmetall der Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI darstellt oder ausgewählt ist aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente,

5 Q ein Gegenion ist, welches die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und

L ein weiterer Ligand ist.

Im makrocyclischen Metallkomplex der Formel (IA) können X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff oder elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste darstellen. Die elektronenabgebenden oder elektronenziehenden Reste verändern die Elektronendichte des Metallligand-
10 Komplexes und beeinflussen somit seine Reaktivität.

Geeignete elektronenziehende Reste sind beispielsweise Halogene, bevorzugt Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, SO_3^- , OSO_3^- , $\text{OSO}_3\text{R}^{\text{vi}}$, wobei R^{vi} Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl darstellt, oder NO_2^- .

Geeignete elektronenabgebende Reste sind beispielsweise $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl und tert.-Butyl und Wasserstoff.
15

Im makrocyclischen Metallkomplex der Formel (IA) bedeuten R^{iv} und R^{v} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkinyl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste. Bevorzugt stehen R^{iv} und R^{v} unabhängig voneinander für Alkyl, besonders
20 bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl. Insbesondere bevorzugt sind R^{iv} und R^{v} identisch und bedeuten Methyl oder Ethyl. Ferner bevorzugt bilden R^{iv} und R^{v} zusammen einen Cycloalkyl-, insbesondere einen Cyclopentyl oder Cyclohexylring, oder einen Cycloalkenyl-Ring. Dieser Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring kann ein oder mehrere Heteroatome enthalten, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff.

25 Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Oxidationssystem enthaltenen makrocyclischen Metallkomplexe ist in EP-A-918 840, US-A-6,099,586 und WO-A-02/16330 beschrieben, auf die hiermit explizit Bezug genommen wird.

Bei dem Oxidationsmittel kann es sich um ein organisches oder anorganisches Oxidationsmittel handeln. Üblicherweise wird eine Peroxyverbindung eingesetzt. Geeignet sind Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-Addukte, Verbindungen, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in
30

wässriger Lösung zu freizusetzen oder zu erzeugen, organische Peroxide, Persulfate, Perphosphate und Persilikate.

Die Wasserstoffperoxid-Addukte schließen Alkalimetall-, bevorzugt Natrium-, Lithium- oder Kaliumcarbonatperoxyhydrat sowie Harnstoff-Peroxid ein.

- 5 Verbindungen, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung zu erzeugen, umfassen Alkalimetall-, bevorzugt Natrium-, Kalium- oder Lithium- perborat (als mono- oder tetrahydrat). Derartige Perborate sind kommerziell erhältlich.

Alternativ kann auch die Kombination aus einer Alkohol-Oxidase und dem entsprechenden Alkohol als Peroxid-Quelle eingesetzt werden.

- 10 Organische Peroxide umfassen Benzoyl- und Cumolhydroperoxide.

Persulfate umfassen Peroxymonosulfat und Carot'sche Säure.

Besonders bevorzugte Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxid und Natriumperborat.

Bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen („Mediator“) handelt es sich um aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Verbindungen mit mindestens einer OH-, NO-,

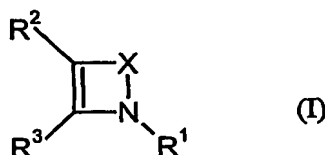
- 15 NOH-, HRN-OH-Funktionalität bzw. um Mischungen dieser Verbindungen.

Derartige Verbindungen und ihre Herstellung sind beschrieben in EP-A-0 885 868, WO-A-97/06244 und WO-A-96/12845.

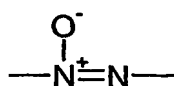
Beispiele für solche Verbindungen sind die im folgenden genannten Verbindungen der Formel (I), (II), (III) und (IV), wobei die Verbindungen der Formeln (II), (III) und (IV) bevorzugt und die

- 20 Verbindungen der Formeln (III) und (IV) besonders bevorzugt sind.

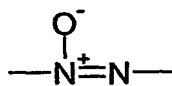
Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind:



wobei X für $(-N=N-)$, $(-N=CR^4-)_p$, $(-CR^4=N-)_p$, $(-CR^5=CR^6)_p$,



oder



steht

und p gleich 1 oder 2 ist,

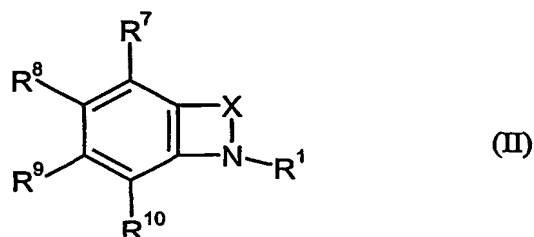
- wobei die Reste R^1 bis R^6 gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander bedeuten können: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^1 bis R^6 unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können, und wobei die Reste R^2 und R^3 eine gemeinsame Gruppe -A- bilden können und -A- dabei $(-CR^7=CR^8-CR^9=CR^{10}-)$ oder $(-CR^{10}=CR^9-CR^8=CR^7-)$ bedeutet.
- 10 Die Reste R^7 bis R^{10} können gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander bedeuten: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^7 bis R^{10} unsubstituiert oder
- 15 ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der Reste R^7 bis R^{10} unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{11} substituiert sein können und wobei der Rest R^{11} eine der folgenden Gruppen darstellt: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy,
- 20 Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl, Amino-Gruppen des Restes R^{11} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R^{12} substituiert sein können und wobei der Rest R^{12} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Aryl.
- 25 Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind:
- 1-Hydroxy-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure
1-Phenyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid
5-Chlor-1-phenyl-1 H-1, 2,3-triazol-3-oxid
5-Methyl-1-phenyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid
4-(2,2-Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1 H-1,2,3-triazol
4-Hydroxy-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
2,4,5-Triphenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
1-Benzyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid
- 30

1-Benzyl-4-chlor-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid

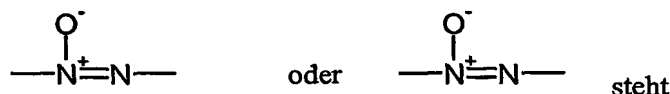
1-Benzyl-4-brom-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid

1-Benzyl-4-methoxy-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid

Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind:



wobei X für $(-N=N-)$, $(-N=CR^4-)_p$, $(-CR^4=N-)_p$, $(-CR^5=CR^6)_p$,



und p gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste R^1 und R^4 bis R^{10} können gleich oder verschieden sein und eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^1 und R^4 bis R^{10} weiterhin unsubstituiert oder ein oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phenyl-, Aryl- und Aryl- C_1 - C_6 -alkyl-Gruppen der Reste R^1 und R^4 bis R^{10} unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{12} substituiert sein können und wobei der Rest R^{12} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo, Sulfeno, Sulfino sowie Ester und Salze davon, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl- und Amino-Gruppen des Restes R^{12} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R^{13} substituiert sein können und wobei der Rest R^{13} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl oder Aryl.

Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind:

1-Hydroxy-benzimidazole

1-Hydroxybenzimidazol-2-carbonsäure

1-Hydroxybenzimidazol

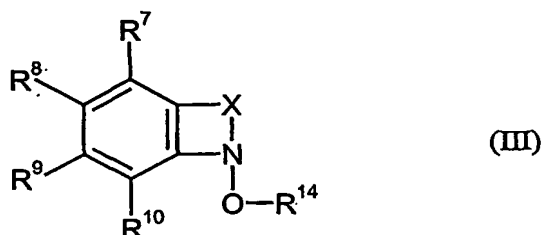
2-Methyl-1-hydroxybenzimidazol

5 2-Phenyl-1-hydroxybenzimidazol

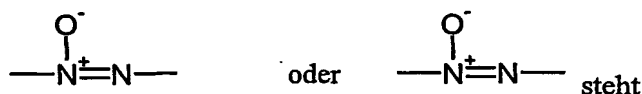
1-Hydroxyindole

2-Phenyl-1-hydroxyindol

Substanzen der allgemeinen Formel (III) sind:



10 wobei X für $(-N=N-)$, $(-N=CR^4-)_m$, $(-CR^4=N-)_m$, $(-CR^5=CR^6-)_m$,

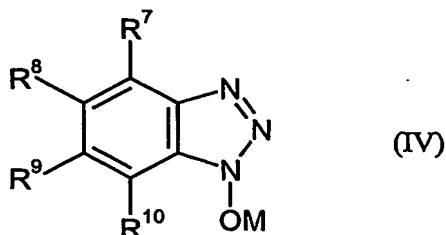


und m gleich 1 oder 2 ist.

Für die Reste R^7 bis R^{10} und R^4 bis R^6 gilt das oben gesagte.

R^{14} kann bedeuten: -M, wobei M Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Lithium, Natrium oder Kalium,
 15 Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C_1 - C_4 -Alkylammonium oder C_1 - C_4 -
 Alkanolammonium bedeutet, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl, wobei C_1 - C_{10} -Alkyl und
 C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest R^{15} ein- oder mehrfach substituiert sein
 können, wobei R^{15} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy,
 Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy,
 20 Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl,
 Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, wobei die Amino-, Carbamoyl-
 und Sulfamoyl-Gruppen des Restes R^{15} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy,
 C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können.

Von den Substanzen der Formel (III) sind insbesondere Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides sowie deren Ester und Salze bevorzugt (Verbindungen der Formel (IV))



- 5 M bedeutet in Formel (IV) Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Lithium, Natrium oder Kalium, Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C₁-C₄-Alkylammonium oder C₁-C₄-Alkanolammonium.

- Die Reste R⁷ bis R¹⁰ können gleich oder verschieden sein und eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon,
- 10 Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁷ bis R¹⁰ unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiert sein können und wobei die C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₆-Alkyloxy-, Carbonyl-C₁-C₅-alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der
- 15 Reste R⁷ bis R¹⁰ unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest R¹⁶ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁶ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo, Sulfeno, Sulfino sowie Ester und Salze davon, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl- und Amino-Gruppen des Restes R¹⁶ unsubstituiert
- 20 oder ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁷ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁷ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl oder Aryl.

Beispiele für die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind:

25 **1-Hydroxybenzotriazole**

1-Hydroxybenzotriazol

1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz

1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz

- 1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
- 5 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Natriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Kaliumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure
- 10 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Natriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Kaliumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Natriumsalz
- 15 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Kaliumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Natriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Kaliumsalz
- 20 1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Natriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Kaliumsalz
- 25 1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Natriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Kaliumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure, Ammoniumsalz
- 30 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Natriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Kaliumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure
- 35 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Natriumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Kaliumsalz

- 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure, Ammoniumsalz
1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid
5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
2,3-Bis-(4-ethoxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
5 2,3-Bis-(2-brom-4-methyl-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
2,3-Bis-(4-brom-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
2,3-Bis-(4-carboxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol
5-Brom-1-hydroxybenzotriazol
10 6-Brom-1-hydroxybenzotriazol
4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
15 4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
5-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol
20 6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Chlor-4-methyl-1-hydroxybenzotriazol
4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
25 6-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
6-Diacetylamino-1-hydroxybenzotriazol
2,3-Dibenzyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol
30 4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
35 5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol
2,3-Di-[2]naphthyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol

- 4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dinitro-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
4,6-Dinitro-2,3-di-p-tolyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
5-Hydrazino-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
5 5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol
4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol
10 4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
15 4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol
5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol
4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
20 5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol
4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol
6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol
25 4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol
6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol
6-N-Methylsulfamido-1-hydroxybenzotriazol
30 6-(1 H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
6-(5,6,7,8-tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)-1-hydroxybenzotriazol
6-(Phenyl-1 H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol
6-[(5-methyl-1 H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
6-[(4-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
35 6-[(2-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol
6-(1 H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol

5-(1 H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol

6-[1-(1 H-Imidazol-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol-mono-hydrochlorid

3H-Benzotriazol-1-Oxide

- 5 3H-Benzotriazol-1-oxid
 6-Acetyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 5-Ethoxy-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Amino-3,5-dimethyl-3H-benzotriazol-1-oxid
10 6-Amino-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 5-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid
 4-Brom-7-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 5-Brom-4-chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
15 4-Brom-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Brom-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid
 4-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
20 4,6-Dibrom-3H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dibrom-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
 4,7-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
 5,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid
25 4,6-Dichlor-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 3,6-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 3,5-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 3-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
30 5-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 7-Methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid

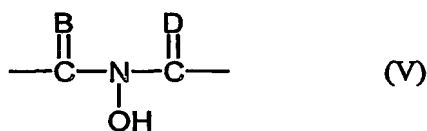
2H-Benzotriazol-1-oxide

- 2-(4-Acetoxy-phenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Acetylamino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Ethyl-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
5 2-(3-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Brom-4-chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Bromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
10 5-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Bromphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Bromphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
15 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2,4-dibromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2,5-dimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
20 5-Chlor-2-(4-nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-[4-(4-Chlor-3-nitro-phenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Chlor-4-nitro-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
25 4-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Chlor-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
30 2-(4-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-[4-(4-Chlorphenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
35 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-{4-[N'-(3-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl}-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid

- 2-{4-[N'-(4-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl}4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(3-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5 2-(3-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Chlorphenyl)-6-picrylazo-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Chlor-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
4,5-Dibrom-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
10 4,5-Dichlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,5-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,7-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,7-Dimethyl-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-benzotriazol-1-oxid
15 2-(2,5-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,4-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,5-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-[3-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-[4-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid
20 4,6-Dinitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,4-Dinitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(2,4-Dinitrophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4,6-Dinitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
25 4,6-Dinitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Methoxyphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
2-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Methyl-6-nitro-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
5-Methyl-6-nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
30 5-Methyl-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
4-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
35 4-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
6-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid

- 6-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[1]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[2]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 5 2-[1]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[2]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 10 6-Nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-Phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-o-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 15 2-p-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid

Der Mediator kann vorzugsweise ferner ausgewählt sein aus der Gruppe cyclischer N-Hydroxyverbindungen mit mindestens einem gegebenenfalls substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring enthaltend die in der allgemeinen Formel (V) genannte Struktur



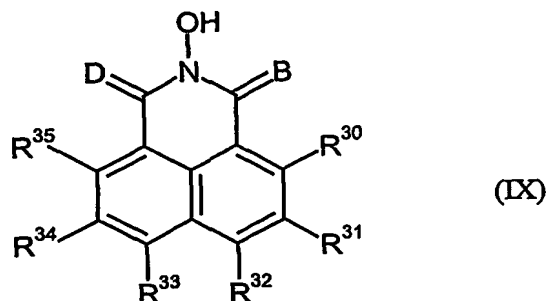
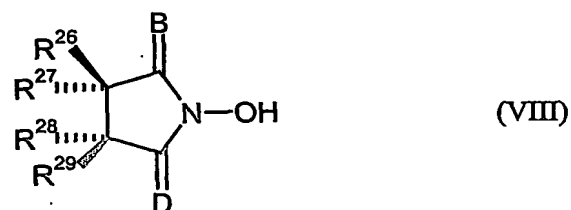
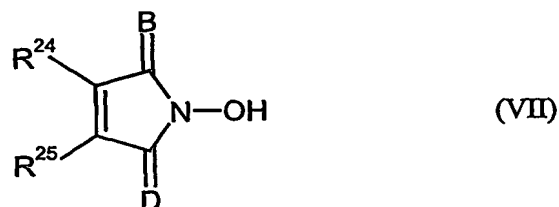
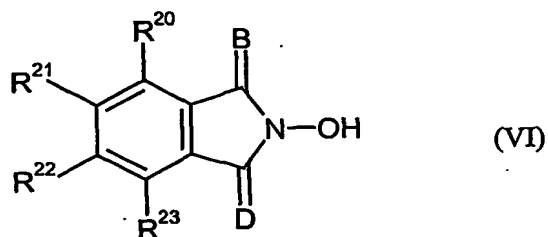
- 20 sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

B und D gleich oder verschieden sind, und Sauerstoff, Schwefel, oder NR^{18} bedeuten, wobei

- R^{18} für Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl-, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-, Phospho-, Phosphono- oder einen Phosphonooxyrest, sowie Ester oder
 25 Salze davon steht, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{19} substituiert sein können und die Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl- und Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{19} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{19} gleich oder verschieden ist und einen Hydroxy-,
 30 Formyl- oder Carboxyrest sowie Ester oder Salze davon, einen Carbamoyl- oder Sulforest, Ester

oder Salze davon, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl- oder C₁-C₅-Alkoxyrest bedeutet.

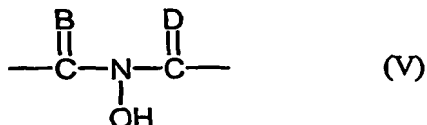
Vorzugsweise ist der Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formel (VI), (VII), (VIII) oder (IX),



- 5 wobei B und D die bereits genannten Bedeutungen haben und die Reste R²⁰-R³⁵ gleich oder verschieden sind und einen Halogenrest, Carboxyrest, Salze oder Ester eines Carboxyrests oder die für R¹⁸ genannten Bedeutungen haben, wobei R²⁶ und R²⁷ bzw. R²⁸ und R²⁹ nicht gleichzeitig Hydroxy- oder Aminorest bedeuten dürfen und gegebenenfalls je zwei der Substituenten

$R^{20}-R^{23}$, $R^{24}-R^{25}$, $R^{26}-R^{29}$, $R^{30}-R^{35}$ zu einem Ring -E- verknüpft sein können, wobei -E- eine der folgenden Bedeutungen hat:

$(-CH=CH)_n$ mit $n = 1$ bis 3, $-CH=CH-CH=N-$ oder



5 und wobei gegebenenfalls die Reste $R^{26}-R^{29}$ auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente -F- verbunden sein können, wobei -F- gleich oder verschieden ist und eine der folgende Bedeutungen hat: -O-, -S-, $-CH_2-$, $-CR^{36}=CR^{37}-$, wobei R^{36} und R^{37} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^{20} haben.

10 Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI), (VII), (VIII) oder (IX), bei denen B und D Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

Beispiele für solche Verbindungen sind N-Hydroxy-phthalimid sowie gegebenenfalls substituierte N-Hydroxy-phthalimid-Derivate, N-Hydroxymaleimid sowie gegebenenfalls substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-Hydroxy-Naphthalsäureimid sowie gegebenenfalls substituierte N-Hydroxy-Naphthalinsäureimid-Derivate, N-Hydroxysuccinimid und gegebenenfalls substituierte N-Hydroxysuccinimid-Derivate, vorzugsweise solche, bei denen die Reste $R^{26}-R^{29}$ polycyclisch verbunden sind.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (VI) sind beispielsweise:

20 N-Hydroxyphthalimid
4-Amino-N-Hydroxyphthalimid
3-Amino-N-Hydroxyphthalimid
N-Hydroxy-benzol-1,2,4-tricarbonsäureimid
N, N'-Dihydroxy-pyromellitsäurediimid
N, N'-Dihydroxy-benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäurediimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (VII) sind beispielsweise:

25 N-Hydroxymaleimid
Pyridin-2,3-dicarbonsäure-N-hydroxyimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel (VIII) sind beispielsweise:

- 5
- N-Hydroxysuccinimid
 - N-Hydroxyweinsäureimid
 - N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid
 - exo-N-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid
 - N-Hydroxy-cis-cyclohexan-1,2-dicarboximid
 - N-Hydroxy-cis-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid.

Als Mediator geeignete Verbindung der Formel (IX) ist beispielsweise:

N-Hydroxynaphtalsäureimid-Natrium-Salz

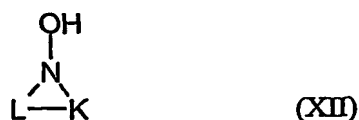
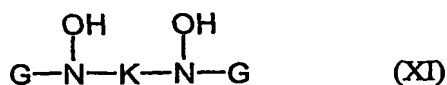
- 10 Als Mediator geeignete Verbindung mit einem sechsgliedrigen Ring enthaltend die in Formel (V) genannte Struktur ist beispielsweise:

N-Hydroxyglutarimid

Die beispielhaft genannten Verbindungen eignen sich auch in Form ihrer Salze oder Ester als Mediator.

- 15 Als Mediator ebenfalls geeignet sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der N-Aryl-N-Hydroxy-Amide.

Von diesen werden bevorzugt die Verbindungen der allgemeinen Formel (X), (XI) oder (XII) als Mediatoren eingesetzt

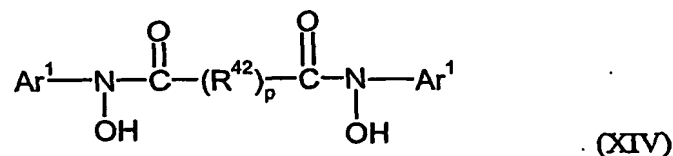
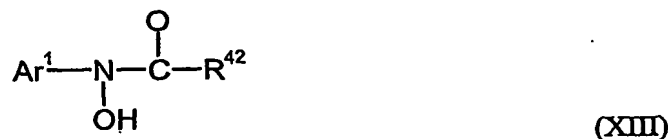


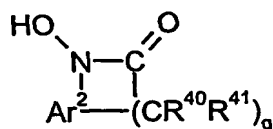
sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

G ein einbindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest und

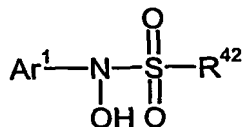
- L ein zweibindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest ist und wobei diese aromatischen Reste durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^{38} substituiert sein können, wobei R^{38} stehen kann für einen Halogen-, Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxyrest, Ester oder Salze davon, einen Sulforest, Ester oder Salze davon, einen Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salze davon, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste wiederum unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{39} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{39} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{39} gleich oder verschieden ist und einen Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salze davon, einen Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_5 -Alkylcarbonylrest bedeutet und je zwei Reste R^{38} oder R^{39} paarweise über eine Brücke $[-CR^{40}R^{41}-]_m$, mit m gleich 0,1,2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R^{40} und R^{41} gleich oder verschieden sind und einen Carboxyrest, Ester oder Salze davon, einen Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonylrest bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $[-CR^{40}R^{41}-]$ durch O, S oder einen gegebenenfalls mit einem C_1 - C_5 -Alkylrest substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^{40}R^{41}-]$ durch eine Gruppe $[-CR^{40}=CR^{41}]$ ersetzt sein können und einen in amidischer Form vorliegenden einbindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure und Diester der Phosphorsäure bedeutet und K einen in amidischer Form vorliegenden zweibindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe der Mono- und Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure bedeutet.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XIII), (XIV), (XV), (XVI) oder (XVII)

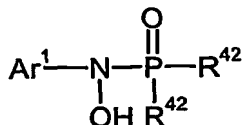




(XV)



(XVI)



(XVII)

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

Ar¹ einen einbindigen homo- oder heteroaromatischen einkernigen Arylrest und

Ar² einen zweibindigen homo- oder heteroaromatischen einkernigen Arylrest bedeutet, die jeweils durch eine oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R⁴⁴ substituiert sein können, wobei R⁴⁴ einen Hydroxy-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salze davon, einen Sulforest, Ester oder Salz davon, einen Nitro-, Nitroso-, Amino-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl- oder C₁-C₆-Alkylrest darstellen, wobei die Aminoreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁴⁵ substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl- und Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R⁴⁵ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁴⁵ gleich oder verschieden ist und einen Hydroxy-, Carboxyrest, Ester oder Salze davon, einen Sulfo-, Nitro-, Amino-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy- oder C₁-C₅-Alkylcarbonylrest bedeutet und je zwei Reste R⁴⁴ paarweise über eine Brücke [-CR⁴⁰R⁴¹-]_m mit m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und

R⁴⁰ und R⁴¹ die bereits genannten Bedeutungen haben und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR⁴⁰R⁴¹-] durch O, S oder einen gegebenenfalls mit einem C₁-C₅-Alkylrest substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁴⁰R⁴¹-] durch eine Gruppe [-CR⁴⁰=CR⁴¹-] ersetzt sein können,

R⁴² gleich oder verschieden ist und Wasserstoff-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy- oder einen C₁-C₁₀-Carbonylrest bedeutet, wobei die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁴⁶ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder

unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{46} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R^{46} gleich oder verschieden ist und einen Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salze davon, einen Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-,
5 C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest bedeutet und R^{43} die zweibindigen Reste ortho-, meta-, para-Phenyl-, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl- oder C_1 - C_5 -Alkylendioxy bedeutet, wobei die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{46} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{46} ein- oder mehrfach substituiert sein können,
10 wobei

p 0 oder 1 bedeutet und

q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

Vorzugsweise bedeutet Ar einen Phenylrest und Ar^2 einen ortho-Phenylrest, wobei Ar^1 durch bis zu fünf und Ar^2 durch bis zu vier gleiche oder verschiedene Reste C_1 - C_3 -Alkyl-,
15 C_1 - C_3 -Alkylcarbonyl-, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Hydroxy-, Cyano-, Nitro-, Nitroso- oder Amino substituiert sein können, wobei Aminoreste mit zwei verschiedenen Resten ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy- und C_1 - C_3 -Alkylcarbonyl substituiert sein können.

Vorzugsweise steht R^{42} für einen einbindigen Rest ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff-,
20 Phenyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl- und C_1 - C_5 -Alkoxy, wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl und C_1 - C_5 -Alkoxy gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein kann.

Vorzugsweise steht R^{43} für einen zweibindigen Rest ortho- oder para-Phenyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl- oder C_1 - C_5 -Alkylendioxy, wobei die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl- und C_1 - C_5 -Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{46} ein-
25 oder mehrfach substituiert sein können.

Vorzugsweise bedeutet R^{46} einen Carboxyrest, Ester oder Salze davon, einen Carbamoyl-, Phenyl- oder C_1 - C_3 -Alkoxyrest.

Beispiele für Verbindungen, die als Mediatoren eingesetzt werden können, sind:

N-Hydroxyacetanilid,
30 N-Hydroxypivaloylanilid,

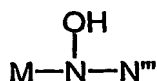
- N-Hydroxyacrylanilid,
 N-Hydroxybenzoylanilid,
 N-Hydroxy-methylsulfonylanilid,
 N-Hydroxy-N-phenylmethylcarbammat,
 5 N-Hydroxy-3-oxobutyrylanilid,
 N-Hydroxy-4-cyanoacetanilid, N-Hydroxy-4-methoxyacetanilid,
 N-Hydroxyphenacetin,
 N-Hydroxy-2,3-dimethylacetanilid,
 N-Hydroxy-2-methylacetanilid,
 10 N-Hydroxy-4-methylacetanilid,
 1-Hydroxy-3,4-dihydrochinolin-(1H)-2-on,
 N,N'-Dihydroxy-N,N'-diacetyl-1,3-phenylendiamin,
 N,N'-Dihydroxy-bernsteinsäuredianilid,
 N,N'-Dihydroxy-maleinsäuredianilid,
 15 N,N'-Dihydroxy-oxalsäuredianilid,
 N,N'-Dihydroxy-phosphorsäuredianilid,
 N-Acetoxyacetanilid,
 N-Hydroxymethyloxalylanilid,
 N-Hydroxymaleinsäuremonoanilid.

20 Als Mediatoren sind bevorzugt

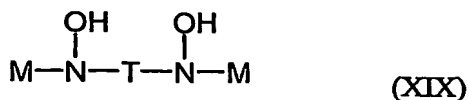
- N-Hydroxyacetanilid,
 N-Hydroxyformanilid,
 N-Hydroxy-N-phenyl-methylcarbammat,
 N-Hydroxy-2-methylacetanilid,
 25 N-Hydroxy-4-methylacetanilid,
 1-Hydroxy-3,4-dihydrochinolin-(1H)-2-on sowie
 N-Acetoxyacetanilid.

Der Mediator kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe der N-Alkyl-N-Hydroxy-Amide.

Bevorzugt werden dabei als Mediatoren Verbindungen der allgemeinen Formel (XVIII) oder
 30 (XIX)



(XVIII)



sowie deren Salze, Ether oder Ester eingesetzt, wobei

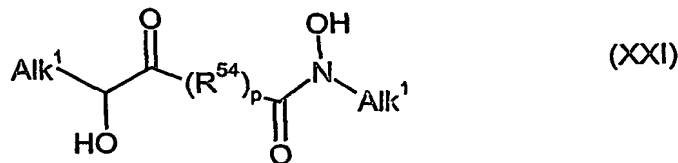
M gleich oder verschieden ist und einen einbindigen linearen oder verzweigten, cyclischen oder polycyclischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₄-Alkylrest bedeutet und wobei dieser
 5 Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R⁴⁸ substituiert sein kann, wobei R⁴⁸ gleich oder verschieden sind und Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salze davon, Sulfo-, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Hydroxylamino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Phospho-, Phosphono- oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Hydroxylamino-,
 10 Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁴⁸ substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁴⁸ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁴⁸ gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxy-, Ester oder Salze davon, Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C₁-C₅-
 15 Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy- oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und nicht α-ständige Methylengruppen durch Sauerstoff oder Schwefel oder einen gegebenenfalls einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können und

N⁴⁴ einen in amidischer Form vorliegenden einbindigen Säurerest von Säuren bedeutet, wobei die Säuren aliphatische, ein- oder zweikernige aromatische oder ein- oder zweikernige hetero-
 20 aromatische Carbonsäuren mit 1-20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure oder Diester der Phosphorsäure sind und

T einen in amidischer Form vorliegenden zweibindigen Säurerest von Säuren bedeutet, wobei die Säuren aliphatische, ein- oder zweikernige aromatische oder ein- oder zweikernige hetero-
 25 aromatische Dicarbonsäuren mit 1-20 C-Atomen, Kohlensäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure oder Monoester der Phosphorsäure sind und wobei Alkylreste der in amidischer Form vorliegenden aliphatischen Säuren N⁴⁴ und T linear oder verzweigt, cyclisch und/oder polycyclisch, gesättigt oder ungesättigt sein können und 1 - 24 Kohlenstoffatome beinhalten und unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R⁴⁷ substituiert sind und wobei ferner Aryl-
 30 und Heteroarylreste der in amidischer Form vorliegenden aromatischen oder heteroaromatischen Säuren N⁴⁴ und T durch einen oder mehrere Reste R⁴⁹ substituiert sein können, wobei R⁴⁹ gleich oder verschieden sind und Hydroxy-, Mercapto-, Formyl-, Cyano-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester

- oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Phospho-, Phosphono- oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten und wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R⁴⁸ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ein oder mehrfach mit dem Rest R⁴⁸ substituiert sein können.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen mit den allgemeinen Formeln (XX), (XXI), (XXII) oder (XXIII):



- 10 sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

Alk' gleich oder verschieden ist und einen einbindigen linearen oder verzweigten, cyclischen oder polycyclischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₀-Alkylrest bedeutet,

wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R⁵⁰ substituiert sein kann, wobei R⁵⁰ gleich oder verschieden sind und Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salze davon,

- 15 Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl-, Nitro-, Nitroso-, Amino-, Hydroxylamino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkoxy- oder C₁-C₅-Carbonyl bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-,

Hydroxylamino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{51} substituiert sein können und die C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein und mit einem Rest R^{51} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

- 5 R^{51} gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy- oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und nicht α -ständige Methylengruppen durch Sauerstoff oder Schwefel oder einen gegebenenfalls einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können und wobei
- 10 R^{52} gleiche oder verschiedene einbindige Reste Wasserstoff, Phenyl, Pyridyl, Furyl, Pyrrolyl, Thienyl, Aryl C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_1 - C_{10} -Carbonyl bedeutet, wobei die Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- und Thienylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{53} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy- und C_1 - C_{10} -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und
- 15 ebenso mit einem Rest R^{53} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R^{53} gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl-, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl- oder C_1 - C_5 -Alkoxy bedeutet und

- R^{54} zweibindige Reste Phenylen, Pyridylen, Thienylen, Furylen, Pyrrolylen, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkylen, C_1 - C_5 -Alkylendioxy bedeutet, wobei der Phenylen-, Pyridylen-, Thienylen-, Furylen- oder Pyrrolylenrest unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{53} substituiert sein kann und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{53} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei p 0 oder 1 bedeutet.
- 20

- 25 Als Mediatoren ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen mit der allgemeinen Formel (XX), (XXI), (XXII) und (XXIII), bei denen

- Alk¹ gleich oder verschieden ist und einen einbindigen, linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{10} -Alkylrest bedeutet, wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R^{50} substituiert sein kann, die gleich oder verschieden sind und Hydroxy-,
- 30 Carbamoyl-, Carboxy-, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy- oder C_1 - C_5 -Carbonyl bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{51}

substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R⁵¹ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁵¹ gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo-, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Benzoyl-, C₁-C₅-Alkyl-,
5 C₁-C₅-Alkoxy- oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und

wobei R⁵² gleiche oder verschiedene einbindige Reste Wasserstoff, Phenyl, Furyl, Aryl- C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy oder C₁-C₁₀-Carbonyl bedeutet, wobei die Phenyl- und Furylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁵³ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy- und C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder
10 ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁵³ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R⁵³ gleich oder verschieden ist und Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl- oder C₁-C₅-Alkoxy bedeutet und

R⁵⁴ einen zweibindigen Rest Phenylen, Furylen, C₁-C₁₂-Alkylen und C₁-C₅-Alkylendioxy bedeutet, wobei der Phenylen- und Furylenrest unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁵³ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁵³ ein- oder mehrfach substituiert sein können,
15

wobei p 0 oder 1 bedeutet.

20 Beispiele für Verbindungen, die als Mediatoren eingesetzt werden können, sind

N-Hydroxy-N-methyl-benzoesäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-benzolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-p-toluol-sulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-furan-2-carbonsäureamid,
25 N-Hydroxy-N-methyl-thiophen-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-phthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-isophthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-terephthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
30 N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-furan-3,4-dicarbonsäurediamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzoesäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzolsulfonsäureamid,

- N-Hydroxy-N-tert.-butyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-furan-2-carbonsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-thiophen-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-phthalsäurediamid,
5 N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-isophthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-terephthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-furan-3,4-dicarbonssäurediamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-benzoesäureamid,
10 N-Hydroxy-N-cyclohexylbenzolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-furan-2-carbonsäureamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-thiophen-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-phthalsäurediamid,
15 N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-isophthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-terephthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dicyclohexyl-furan-3,4-dicarbonssäurediamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-benzoesäureamid,
20 N-Hydroxy-N-isopropylbenzol-sulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-furan-2-carbonsäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-thiophen-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-phthalsäurediamid,
25 N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-isophthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-terephthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-furan-3,4-dicarbonssäurediamid,
N-Hydroxy-N-methyl-acetamid,
30 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-methyl-pivalinsäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-pivalinsäureamid,
35 N-Hydroxy-N-methyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acrylamid,

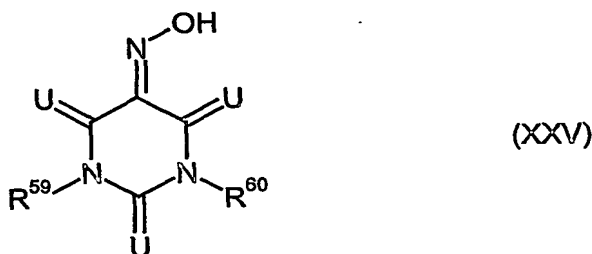
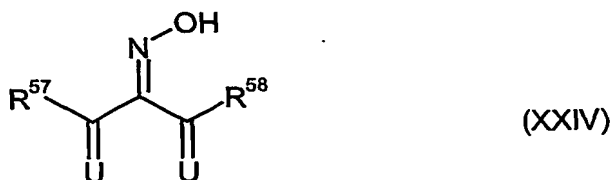
N-Hydroxy-N-isopropyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acrylamid,
N-Hydroxy-N-methyl-methansulfonamid,
N-Hydroxy-N-isopropylmethansulfonamid,
5 N-Hydroxy-N-isopropyl-methylcarbamid,
N-Hydroxy-N-methyl-3-oxo-buttersäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dibenzoyl-ethylendiamin,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethylbernsteinsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-maleinsäurediamid,
10 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-maleinsäuremonoamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-oxalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-phosphorsäurediamid.

Als Mediatoren werden bevorzugt Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

N-Hydroxy-N-methyl-benzoesäureamid,
15 N-Hydroxy-N-methylbenzolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-methyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-methylfuran-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-phthalsäurediamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethyl-terephthalsäurediamid,
20 N,N'-Dihydroxy-N,N'-dimethylbenzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzoesäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-benzolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-furan-2-carbonsäureamid,
25 N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-terephthalsäurediamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-benzoesäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-p-toluolsulfonsäureamid,
N-Hydroxy-N-isopropyl-furan-2-carbonsäureamid,
N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-terephthalsäurediamid,
30 N,N'-Dihydroxy-N,N'-diisopropyl-benzol-1,3-disulfonsäurediamid,
N-Hydroxy-N-methyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acetamid,
N-Hydroxy-N-isopropylacetamid,
N-Hydroxy-N-cyclohexyl-acetamid,
35 N-Hydroxy-N-methyl-pivalinsäureamid,

- 5 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-acrylamid,
 N-Hydroxy-N-isopropyl-acrylamid,
 N-Hydroxy-N-methyl-3-oxo-buttersäureamid,
 N,N'-Dihydroxy-N,N'-dibenzoyl-ethylendiamin,
 N,N'-Dihydroxy-N,N'-di-tert.-butyl-maleinsäurediamid,
 N-Hydroxy-N-tert.-butyl-maleinsäuremonoamid,
 N,N'-Dihydroxy-N, N'-di-tert.-butyl-oxalsäurediamid.

Der Mediator kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe der **Oxime** der allgemeinen Formel (XXIV) oder (XXV)



- 10 sowie deren Salze, Ether, oder Ester, wobei

U gleich oder verschieden ist und Sauerstoff, Schwefel oder NR^{55} bedeutet, wobei

R^{55} Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl, Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet,

- 15 wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{56} substituiert sein können und die Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_5$ -alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl-, $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy-, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Carbonyl- und Carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{56} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R^{56} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy bedeutet und

5 die Reste R^{57} und R^{58} gleich oder verschieden sind und Halogen oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, oder die für R^{55} genannten Bedeutungen haben, oder zu einem Ring $[-CR^{61}R^{62}]_n$ mit n gleich 2, 3 oder 4 verknüpft sind und

R^{59} und R^{60} die für R^{55} genannten Bedeutungen haben und

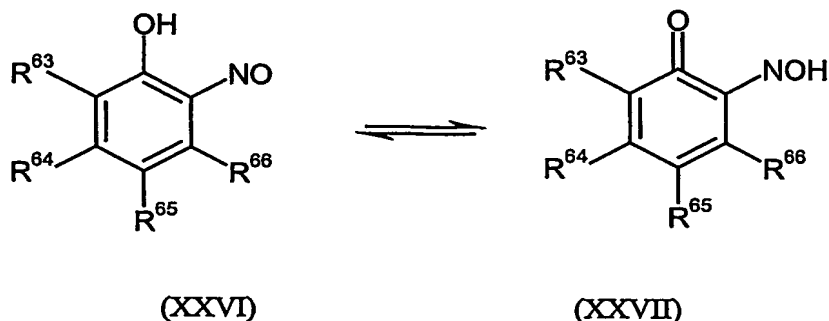
R^{61} und R^{62} gleich oder verschieden sind und Halogen oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, oder die für R^{55} genannten Bedeutungen haben.

10 Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen mit der allgemeinen Formel (XXIV), bei denen U Sauerstoff oder Schwefel bedeutet und die übrigen Reste die vorstehend genannten Bedeutungen haben. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 2-Hydroxyiminomalonsäuredimethylester.

15 Als Mediatoren weiterhin besonders bevorzugt sind Isonitrosoderivate von cyclischen Ureiden der allgemeinen Formel (XXV). Beispiele für solche Verbindungen sind 1-Methylviolursäure, 1,3-Dimethylviolursäure, Thioviolursäure, Alloxan-4,5-dioxim.

Als Mediator insbesondere bevorzugt ist Alloxan-5-oxim Hydrat (Violursäure) und/oder dessen Ester, Ether oder Salze.

20 Der Mediator kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe vicinal nitrososubstituierter aromatischer Alkohole der allgemeinen Formeln (XXVI) oder (XXVII)



sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

25 R^{63} , R^{64} , R^{65} und R^{66} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl,

Nitro, Nitroso, Cyano, Amino, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₁₀-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁶⁷ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁶⁷ ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R⁶⁷ gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo sowie Salze oder Ester davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy bedeutet oder die Reste R⁶³, R⁶⁴, R⁶⁵ und R⁶⁶ paarweise zu einem Ring [-CR⁶⁸R⁶⁹]_m verknüpft sind, wobei m ganzzahlig ist und einen Wert von 1 bis 4 bedeutet, oder zu einem Ring [-CR⁷⁰=CR⁷¹]_n verknüpft sind, wobei n ganzzahlig ist und einen Wert von 1 bis 3 bedeutet, und

R⁶⁸, R⁶⁹, R⁷⁰ und R⁷¹ gleich oder verschieden sind und die für R⁶³ bis R⁶⁶ genannten Bedeutungen haben.

Unter aromatischen Alkoholen sind vorzugsweise Phenole oder höherkondensierte Derivate des Phenols zu verstehen.

Als Mediatoren bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XXVI) oder (XXVII), deren Synthese sich auf die Nitrosierung substituierter Phenole zurückführen läßt.

Beispiele für solche Verbindungen sind:

- 2-Nitrosophenol,
- 3-Methyl-6-nitrosophenol,
- 2-Methyl-6-nitrosophenol,
- 4-Methyl-6-nitrosophenol,
- 3-Ethyl-6-nitrosophenol,
- 2-Ethyl-6-nitrosophenol,
- 4-Ethyl-6-nitrosophenol,
- 4-Isopropyl-6-nitrosophenol,
- 4-tert.butyl-6-nitrosophenol,
- 2-Phenyl-6-nitrosophenol,
- 2-Benzyl-6-nitrosophenol,
- 4-Benzyl-6-nitrosophenol,

- 2-Hydroxy-3-nitrosobenzylalkohol,
2-Hydroxy-3-nitrosobenzoessäure,
4-Hydroxy-3-nitrosobenzoessäure,
2-Methoxy-6-nitrosophenol,
5 3,4-Dimethyl-6-nitrosophenol,
2,4-Dimethyl-6nitrosophenol,
3,5-Dimethyl-6-nitrosophenol,
2,5-Dimethyl-6-nitrosophenol,
2-Nitrosoresorcin,
10 4-Nitrosoresorcin,
2-Nitrosoresorcin,
2-Nitrosophloroglucin
4-Nitrosopyrogallol,
4-Nitroso-3-hydroxyanilin,
15 4-Nitro-2-nitrosophenol.

Als Mediatoren weiterhin bevorzugt sind o-Nitrosoderivate höher kondensierter aromatischer Alkohole.

Beispiele für solche Verbindungen sind:

- 2-Nitroso-1-naphthol,
20 1-Methyl-3-nitroso-2-naphthol,
9-Hydroxy-10-nitroso-phenanthren.

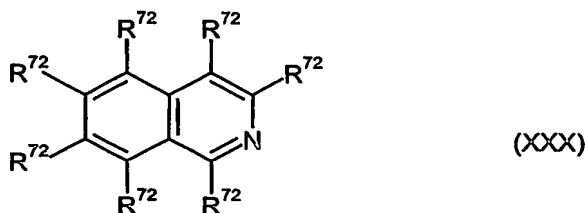
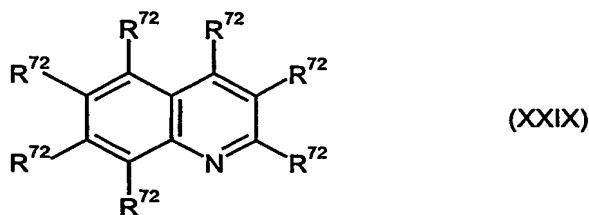
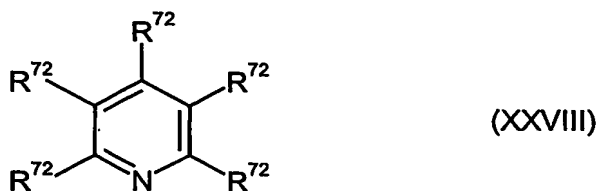
Als Mediatoren besonders bevorzugt sind:

- 1-Nitroso-2-naphthol,
1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure,
25 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure,
2,4-Dinitroso-1,3-dihydroxybenzol

sowie Ester, Ether oder Salze der genannten Verbindungen.

- Der Mediator kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe Hydroxypyridine, Aminopyridine, Hydroxychinoline, Aminochinoline, Hydroxyisochinoline, Aminoisochinoline, mit zu den
30 Hydroxy- oder Aminogruppen ortho- oder para-ständigen Nitroso- oder Mercaptosubstituenten, Tautomere der genannten Verbindungen sowie deren Salze, Ether und Ester.

Bevorzugt sind als Mediatoren Verbindungen der allgemeinen Formel (XXVIII), (XXIX) oder (XXX)



5

sowie Tautomere, Salze, Ether oder Ester der genannten Verbindungen, wobei in den Formeln (XXVIII), (XXIX) und (XXX) zwei zueinander ortho- oder para-ständige Reste R^{72} einen Hydroxy- und Nitroso- oder einen Hydroxy- und Mercapto- oder einen Nitroso- und Aminorest bedeuten und die übrigen Reste R^{72} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl oder Carboxy sowie Ester und Salze davon, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester und Salze davon bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{73} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkylreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{73} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{73} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei Reste R^{72} oder zwei Reste R^{73} oder R^{72} und R^{73} paarweise über eine Brücke $[-CR^{74}R^{75}-]_m$ mit m gleich 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R^{74} und R^{75} gleich oder verschieden sind und Carboxy, Ester oder Salze davon,

20

Phenyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR⁷⁴R⁷⁵-] durch Sauerstoff oder Schwefel oder einen ggf. mit C₁-C₅-Alkyl substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁷⁴R⁷⁵-] durch eine Gruppe [-CR⁷⁴=R⁷⁵-] ersetzt sein können.

- 5 Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XXVIII) oder (XXIX) sowie deren Tautomere, Salze, Ether oder Ester, wobei in den Formeln (XXVIII) und (XXIX) besonders bevorzugt zwei zueinander ortho- ständige Reste R⁷² einen Hydroxy- und einen Nitroso- oder einen Hydroxy- und einen Mercapto- oder einen Nitroso- und einen Amino- oder einen Hydroxy- und einen Mercapto- oder einen Nitroso- und einen Amino- Rest bedeuten und die übrigen Reste R⁷² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,
- 10 Hydroxy, Mercapto, Formyl, Carbamoyl oder Carboxy sowie Ester und Salze davon, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonoxy sowie Ester und Salze davon bedeuten, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁷³ substituiert sein können
- 15 und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₅-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁷³ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁷³ die bereits genannten Bedeutungen hat und je zwei Reste R⁷³ paarweise über eine Brücke [-CR⁷⁴R⁷⁵-]_m mit m gleich 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R⁷⁴ und R⁷⁵ die bereits genannten Bedeutungen haben und eine oder mehrere
- 20 nicht benachbarte Gruppe [-CR⁷⁴R⁷⁵-] durch O oder einen ggf. mit C₁-C₅-Alkyl- substituierten Iminorest ersetzt sein können.

Beispiele für Verbindungen, die als Mediatoren eingesetzt werden können, sind

- 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
2,3-Dihydroxy-4-nitrosopyridin,
25 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure,
2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
3-Hydroxy-2-mercaptopyridin,
2-Hydroxy-3-mercaptopyridin,
2,6-Diamino-3-nitrosopyridin,
30 2,6-Diamino-3-nitroso-pyridin-4-carbonsäure,
2-Hydroxy-3-nitrosopyridin,
3-Hydroxy-2-nitrosopyridin,
2-Mercapto-3-nitrosopyridin,
3-Mercapto-2-nitrosopyridin,

- 2-Amino-3-nitrosopyridin,
 3-Amino-2-nitrosopyridin,
 2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin,
 8-Hydroxy-5-nitrosochinolin,
 5 2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin,
 3-Hydroxy-4-nitrosoisochinolin,
 4-Hydroxy-3-nitrosoisochinolin,
 8-Hydroxy-5-nitrosoisochinolin

sowie Tautomere dieser Verbindungen.

- 10 Als Mediatoren sind bevorzugt

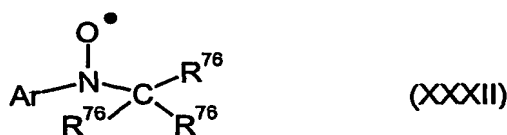
- 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
 2,6-Diamino-3-nitrosopyridin,
 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin-4-carbonsäure,
 2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
 15 2-Hydroxy-3-mercaptopyridin,
 2-Mercapto-3-pyridinol,
 2,4-Dihydroxy-3-nitrosochinolin,
 8-Hydroxy-5-nitrosochinolin,
 2,3-Dihydroxy-4-nitrosochinolin

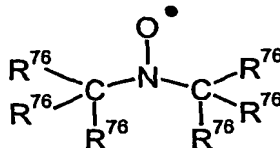
- 20 sowie Tautomere dieser Verbindungen.

Der Mediator kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe **stabiler Nitroxyl-Radikale** (Nitroxide), d.h. diese freien Radikale können in reiner Form erhalten, charakterisiert und aufbewahrt werden.

Bevorzugt werden dabei als Mediatoren Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXI), (XXXII) oder (XXXIII) eingesetzt,

25





(XXXIII)

wobei

Ar einen einbindigen homo- oder heteroaromatischen ein- oder zweikernigen Rest bedeutet und wobei dieser aromatische Rest durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^{77} substituiert sein kann, wobei R^{77} Halogen, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salz davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet und

wobei die Phenyl-, Carbamoyl- und Sulfamoylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{78} substituiert sein können, der Aminorest ein- oder zweifach mit R^{78} substituiert sein kann und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{78} ein- oder mehrfach substituiert sein können,

wobei R^{78} ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und

R^{76} gleich oder verschieden ist und Halogen, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet und

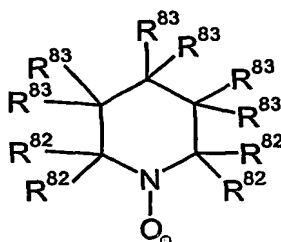
R^{76} im Fall bicyclischer stabiler Nitroxylradikale (Struktur XXXIII) auch Wasserstoff bedeuten kann und

wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{79} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{79} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{79} gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Cyano-, Carboxyrest, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei

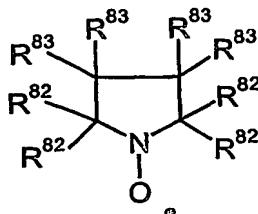
Reste R^{78} oder R^{79} paarweise über eine Brücke $[-CR^{80}R^{81}-]_m$ mit m gleich 0,1,2,3 oder 4 verknüpft sein können und

- R^{80} und R^{81} gleich oder verschieden sind und Halogen, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfamoyl, Phenyl, Benzoyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $[-CR^{80}R^{81}-]$ durch Sauerstoff oder Schwefel oder einen gegebenenfalls mit C_1 - C_5 -alkylsubstituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^{80}R^{81}-]$ durch eine Gruppe $[-CR^{80}=CR^{81}-]$, $[-CR^{80}=N-]$ oder $[-CR^{80}=N(O)-]$ ersetzt sein können.

- Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Nitroxyl-Radikale der allgemeinen Formeln (XXXIV) und (XXXV),



(XXXIV)



(XXXV)

wobei

- R^{82} gleich oder verschieden ist und Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl oder Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl bedeutet, wobei die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{84} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{84} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{84} ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Benzoyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und

R^{83} gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfo sowie Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon
5 bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{78} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl und Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{78} ein- oder mehrfach substituiert sein können und eine $[-CR^{83}R^{83}-]$ -Gruppe durch Sauerstoff, einen gegebenenfalls mit
10 C_1 - C_5 -Alkyl-substituierten Iminorest, einen (Hydroxy)iminorest, eine Carbonylfunktion oder eine gegebenenfalls mit R^{78} mono- oder disubstituierte Vinylidenfunktion ersetzt sein kann und zwei benachbarte Gruppen $[-CR^{83}R^{83}-]$ durch eine Gruppe $[-CR^{83}-CR^{83}-]$ oder $[-CR^{83}=N-]$ oder $[-CR^{83}=N(O)-]$ ersetzt sein können.

Beispiele für Verbindungen, die als Mediatoren eingesetzt werden können, sind

- 15 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),
4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-(Ethoxyfluorosphinyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl
20 4-(Isothiocyanato)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Maleimido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-(4-Nitrobenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-(Phosphonooxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
4-Cyano-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
25 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl,
4-Phenyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,
4-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl,
4-Phenacyliden-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-1-oxyl,
3-(Aminomethyl)-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
30 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
3-Cyano-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl,
3-Maleimido-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl und
3-(4-Nitrophenoxy-carbonyl)-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl.

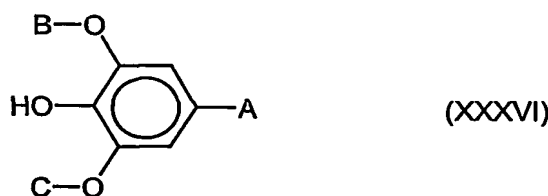
Als Mediatoren werden bevorzugt

- 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),
 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 5 4-Acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-(Isothiocyanato)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Maleimido-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-(4-Nitrobenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-(Phosphonooxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 10 4-Cyano-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl,
 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl,
 4-Phenyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-o)-1-oxyl,
 4-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-imidazolin-3-o)-1-oxyl und
 4-Phenacyliden-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-1-oxyl.

- 15 Als Mediatoren insbesondere bevorzugt sind

2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO) und
 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl.

Als Mediatoren können auch Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXVI) Anwendung finden:



- 20 wobei

- A eine Gruppe $-D$, $-\text{CH}=\text{CH}-D$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-D$, $-\text{CH}=\text{N}-D$, oder $-\text{N}=\text{CH}-D$ darstellt, wobei D eine Gruppe $-\text{CO}-E$, $-\text{SO}_2-E$, $-\text{N}-\text{XY}$ oder $-\text{N}^+-\text{XYZ}$ bedeutet, worin E entweder Wasserstoff, Hydroxy, einen Rest $-\text{R}$ oder $-\text{OR}$ bedeutet und X, Y und Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen Rest $-\text{R}$, wobei R ein C_1 - C_{16} -Alkyl-, vorzugsweise ein C_1 - C_8 -Alkylrest ist, und Alkyl jeweils gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt und gegebenenfalls durch eine Carboxy-, Sulfo- oder Aminogruppe substituiert ist; und
- 25

B und C gleich oder verschieden sind und eine Gruppe $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ mit $1 \leq m \leq 5$ darstellen.

In einer bevorzugten Ausführungsform steht in der allgemeinen Formel (XXXVI) A für eine Gruppe $-\text{CO}-\text{E}$, worin E Wasserstoff, Hydroxy, ein Rest $-\text{R}$ oder $-\text{OR}$ ist, worin R ein $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl-, vorzugsweise ein $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylrest ist, und Alkyl jeweils gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt und gegebenenfalls substituiert durch eine Carboxy-, Sulfo- oder Aminogruppe ist und B und C gleich oder verschieden sind und eine Gruppe $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ mit $1 \leq m \leq 5$ darstellen.

In der allgemeinen Formel (XXXVI) kann sich A auch in meta-Stellung zur Hydroxygruppe befinden, anstelle der Anordnung in der para-Position, wie in Formel (XXXVI) aufgeführt.

Besonders bevorzugt sind Mediatoren der allgemeinen Formel (XXXVI), bei denen es sich um Acetosyringon (3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenon), Methylsyringat, Ethylsyringat, Propylsyringat, Butylsyringat, Hexylsyringat oder Octylsyringat handelt.

Zusammengefasst sind die folgenden Mediatoren besonders bevorzugt:

- 3-Amino-N-hydroxyphthalimid,
- 4-Amino-N-hydroxyphthalimid,
- 15 N-Hydroxyphthalimid,
- 3-Hydroxy-N-hydroxyphthalimid,
- 3-Methoxy-N-hydroxyphthalimid,
- 3,4-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,
- 4,5-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,
- 20 3,6-Dihydroxy-N-hydroxyphthalimid,
- 3,6-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,
- 3-Methyl-N-hydroxyphthalimid,
- 4-Methyl-N-hydroxyphthalimid,
- 3,4-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
- 25 3,5-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
- 3,6-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
- 3-Isopropyl-6-methyl-N-hydroxyphthalimid,
- 3-Nitro-N-hydroxyphthalimid,
- 4-Nitro-N-hydroxyphthalimid,
- 30 1-Hydroxybenzotriazol und dessen Salze
- 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure und deren Salze
- 1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure und deren Salze
- 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure und deren Salze

1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure und deren Salze
5 1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure und deren Salze
Violursäure,
N-Hydroxyacetanilid,
3-Nitrosochinolin-2,4-diol,
2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
10 2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
2,4-Dinitroso-1,3-dihydroxybenzol,
2-Nitroso-1-naphthol-3-sulfonsäure,
1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure und
Methylsyringat.

15 Ganz besonders bevorzugte Mediatoren sind:

N-Hydroxyphthalimid,
1-Hydroxybenzotriazol,
1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure und deren Salze
Methylsyringat
20 Violursäure,
N-Hydroxyacetanilid,
Nitrosonaphthole,
Nitrosopyridinole sowie deren oben angeführte Derivate.

Der makrocyclische Metallkomplex wird im erfindungsgemäßen Oxidationssystem mit einer
25 Menge im Bereich von 0,01 μM bis 1000 μM eingesetzt. Bevorzugt ist eine Menge im Bereich von
0,1 μM bis 100 μM .

Das Oxidationsmittel wird im erfindungsgemäßen Oxidationssystem mit einer Menge im Bereich
von 0,01 - 1000 mM eingesetzt. Bevorzugt ist eine Menge im Bereich von 0,1 - 100 ppm.

Die oxidationsverstärkende Verbindung wird im erfindungsgemäßen Oxidationssystem mit einer
30 Menge im Bereich von 0,1 μM - 50 mM eingesetzt. Bevorzugt ist der Bereich von 1 μM - 1 mM.
Besonders bevorzugt ist der Bereich von 10 μM - 0,5 mM.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Oxidation von oxidierbaren Substanzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die oxidierbare Substanz mit einem speziellen Oxidationssystem in Kontakt bringt, wobei das spezielle Oxidationssystem einen makrocyclischen Metallkomplex, ein Oxidationsmittel und eine oxidationsverstärkende Verbindung wie zuvor
5 definiert enthält.

Einsatz findet das erfindungsgemäße Oxidationssystem beispielsweise bei folgenden Oxidationsreaktionen:

- zur Entfernung von farbigen Verunreinigungen aus industriellem Abwasser, bevorzugt aus Abwasser der papier- oder textilverarbeitenden Industrie,
- 10 • zur Aufhellung farbiger Verunreinigungen auf festen Materialien, bevorzugt auf Textilien, Papier oder Leder,
- zur Entfärbung von Farbstoffen, die sich nach einer Färbung in nicht-gebundener Form überschüssig auf textilen Materialien befinden,
- beim Waschen von unterschiedlich gefärbten Textilien, um eine unerwünschte gegen-
15 seitige Farbübertragung während des Waschprozesses zu verhindern.

Gegenstand der Erfindung ist somit ferner ein Verfahren zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von textilen Materialien nach einer Färbung, bevorzugt einer Reaktivfärbung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das gefärbte textile Material in
20 mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt gebracht wird.

Vorteilhafterweise gelingt es bei diesem Verfahren, den überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoff von dem Textil zu entfernen, ohne dass jedoch eine Entfärbung des gefärbten Textils selber eintritt.

Die Farbgebung des textilen Materials kann über eine Färbung oder ein Bedrucken erfolgen und
25 wird im folgenden zusammengefasst als „Färben“ oder „Färbung“ bezeichnet.

Bevorzugt wird das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt gebracht, indem man mindestens einer der Spülflotten entweder

- 1) die drei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt oder
30

- 2) zunächst die beiden Komponenten des makrocyclischen Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend das Oxidationsmittel oder
- 3) zunächst die beiden Komponenten des Oxidationsmittels und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend den makrocyclischen Metallkomplex.

Gemäß der oben genannten Variante 1 werden mindestens einer der Spülflotten, bevorzugt einer Spülflotte, alle drei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder aber einzeln und gleichzeitig zugesetzt.

- Bei der oben genannten Variante 2 werden mindestens einer der Spülflotten, bevorzugt einer Spülflotte, zunächst die beiden Komponenten des makrocyclischen Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zugesetzt und anschließend das Oxidationsmittel.

- Bei dieser Variante 2 wird nach dem Zusatz der beiden Komponenten des makrocyclischen Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung vorteilhafterweise für eine gute Durchmischung des Systems gesorgt. Anschließend wird durch Zusatz des Oxidationsmittels die oxidative Entfärbung gestartet. Nach Abschluss der Entfärbung wird die Spülflotte abgelassen und das Textil gegebenenfalls ein weiteres Mal mit Wasser gewaschen.

- Gemäß der oben genannten Variante 3 werden zunächst die beiden Komponenten des Oxidationsmittels und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zugesetzt und anschließend der makrocyclischen Metallkomplex.

Auch hierbei hat sich eine kurze Durchmischungsphase bewährt, bevor der makrocyclische Metallkomplex zugesetzt wird.

- Sofern der makrocyclische Metallkomplex in den drei obengenannten Varianten einzeln zugesetzt wird, so erfolgt dies üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung, der gegebenenfalls 0.5-40 Gew. %, bezogen auf die gesamte Lösung, eines pH-Stabilisators und eines wasserlöslichen oder zumindest teilweise wasserlöslichen Lösungsmittels zugesetzt werden können. Als geeignete wasserlösliche Lösungsmittel sind Ethanol, Methanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Aceton, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel zu nennen.

Geeignete pH-Stabilisatoren sind Phosphat, Citrat-, Carbonat- oder Boratpuffer, bzw. deren Mischungen.

Wird als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid benutzt, so wird dieses in Form von handelsüblichen wässrigen Lösungen mit einem Gehalt von 3-50% eingesetzt.

- 5 Sofern die oxidationsverstärkende Verbindung in den drei obengenannten Varianten einzeln zugesetzt wird, so kann sie der Spülflotte in fester Form zugefügt werden. Möglich und bevorzugt ist allerdings der Zusatz der oxidationsverstärkenden Verbindung in Form einer Dispersion oder Lösung, besonders bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung, der gegebenenfalls 0.5-40 Gew. %, bezogen auf die gesamte Lösung, eines pH-Stabilisators und eines wasserlöslichen oder zumindest teilweise wasserlöslichen Lösungsmittels zugesetzt werden können. Als geeignete wasserlösliche
- 10 Lösungsmittel sind Ethanol, Methanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Aceton, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel zu nennen. Geeignete pH-
- 15 Stabilisatoren sind Phosphat, Citrat-, Carbonat- oder Boratpuffer, bzw. deren Mischungen.

Werden gemäß Variante 2 der makrocyclische Metallkomplex und die oxidationsverstärkende Verbindung in einer gemeinsamen, bevorzugt wässrigen Formulierung eingesetzt, so enthält diese wässrige Formulierung den makrocyclischen Metallkomplex in einer Konzentration von 0,01-100 mM und die oxidationsverestärkende Verbindung in einer Konzentration von 1-1000 mM.

- 20 Werden gemäß Variante 3 das Oxidationsmittel und die oxidationsverstärkende Verbindung in einer gemeinsamen, bevorzugt wässrigen Formulierung eingesetzt, so enthält diese wässrige Formulierung das Oxidationsmittel in einer Konzentration von 0.1 – 20 Gew % und die oxidationsverstärkende Verbindung in einer Konzentration von 0.1 – 20 Gew % .

- Die Herstellung dieser wässrigen Formulierungen aus makrocyclischem Metallkomplex und oxidationsverstärkender Verbindung (Variante 2) bzw. aus Oxidationsmittel und oxidations-
- 25 verstärkender Verbindung (Variante 3) erfolgt durch Mischen der beiden jeweiligen Komponenten des erfindungsgemäßen Oxidationssystems sowie gegebenenfalls eines oder mehrerer der nachfolgend genannten Additive in beliebiger Reihenfolge unter Einsatz von Wasser als Lösungsmittel.

- 30 Als Additive können waschaktive Substanzen, bevorzugt Tenside, Sequestriermittel, Entschäumer, Enzyme, wie Amylasen, Pektinasen, Proteasen, Peroxydase, Laccasen oder Lipasen, Wasser-konditionierungsmittel, wie Wasserenthärter, pH-Stabilisatoren, wie Phosphat, Citrat-, Carbonat-

oder Boratpuffer, bzw. deren Mischungen oder Lösungsmitteln, die wasserlöslich oder zumindest teilweise wasserlöslich sind, eingesetzt werden. Geeignete wasserlösliche Lösungsmittel sind Ethanol, Methanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Aceton, Acetonitril, Acetamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel.

Solche Additive werden mit 0-50 Gew.%, bevorzugt 0.01-30 Gew.%, bezogen auf die Gesamtformulierung eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Oxidationssystem in einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Textil nach einer der drei oben genannten Varianten in Kontakt gebracht wird.

Die Behandlungszeit mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem richtet sich nach Art und Menge des zu entfärbenden, überschüssigen Farbstoffes. In der Regel sind 2-60 min ausreichend. Gegebenenfalls kann während der Behandlung ein weiterer Zusatz entweder einzelner oder aller Komponenten des erfindungsgemäßen Oxidationssystems vorteilhaft sein.

Bei den gefärbten textilen Materialien handelt es sich um Baumwolle, Viskose, Zellwolle, Lyocell, Wolle, Seide, Polyester, Polyamid Polyacrylnitril und Elasthan, oder um deren Mischungen. Besonders bevorzugt handelt es sich um Baumwolle, Viskose und Lyocell oder deren Mischungen mit Polyester, Polyamid oder Elasthan.

Bei der Färbung kann es sich um eine Färbung mit allen marktüblichen Farbstoffen handeln. Zu nennen sind hier Reaktivfarbstoffe, Direktfarbstoffe, Substantivfarbstoffe, Säurefarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Dispersfarbstoffe, Küpenfarbstoffe und Schwefelfarbstoffe.

Bevorzugt handelt es sich um Färbungen mit wasserlöslichen Farbstoffen, besonders bevorzugt um Färbungen mit Reaktivfarbstoffen.

Das Verfahren zur Entfernung des überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs wird üblicherweise bei einer Temperatur von 25-95°C, bevorzugt 40-80°C durchgeführt. Der pH-Wert in der Spülflotte liegt im Bereich von 4-13, bevorzugt 5-12 und besonders bevorzugt 7-11.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Entfernung von farbigen Verunreinigungen aus industriellem Abwasser, bevorzugt aus Abwasser der papier- oder textilverarbeitenden Industrie, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das industrielle Abwasser mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt bringt.

Bevorzugt wird das industrielle Abwasser mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt gebracht, indem man dem industriellen Abwasser entweder

- 1) die drei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt oder
- 5 2) zunächst die beiden Komponenten des makrocyclischen Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend das Oxidationsmittel oder
- 3) zunächst die beiden Komponenten des Oxidationsmittels und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung
10 zusetzt und anschließend den makrocyclischen Metallkomplex.

Für die Zugabe des Oxidationssystems zum Abwasser gilt prinzipiell das gleiche wie bei den zuvor beschriebenen Varianten 1-3 des Verfahrens zur Entfernung des überschüssigen, nicht-gebundenen Farbstoffs von textilen Materialien nach einer Färbung.

- Die Behandlungszeit des industriellen Abwassers richtet sich nach Art und Stärke der Verunreinigung. In der Regel sind 2-60 min ausreichend. Gegebenenfalls kann während der
15 Behandlung ein weiterer Zusatz entweder einzelner oder aller Komponenten des erfindungsgemäßen Oxidationssystems hilfreich sein.

- Das Verfahren zur Entfernung farbiger Verunreinigungen in industriellen Abwässern wird üblicherweise bei einer Temperatur von 25-95°C, bevorzugt 40-80°C durchgeführt. Der pH-Wert
20 in dem Abwasser liegt im Bereich von 4-13, bevorzugt 5-12 und besonders bevorzugt 7-11.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Aufhellung farbiger Verunreinigungen auf festen Materialien, bevorzugt auf Textilien, Papier oder Leder, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die festen Materialien mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt gebracht werden.

- 25 Bei diesen farbigen Verunreinigungen handelt es sich um Verunreinigungen und Flecke, die nicht auf Farbstoff zurückzuführen sind, wie sie für das obengenannte Verfahren zur Entfernung von überschüssigem Farbstoff von gefärbten Textilien beschrieben wurden.

Bevorzugt wird das feste Material mit dem erfindungsgemäßen Oxidationssystem in Kontakt gebracht, indem man das feste Material in eine wässrige Flotte einbringt und entweder

- 1) die drei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt oder
- 2) zunächst die beiden Komponenten des makrocyclischen Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als
5 gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend das Oxidationsmittel oder
- 3) zunächst die beiden Komponenten des Oxidationsmittels und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend den makrocyclischen Metallkomplex.

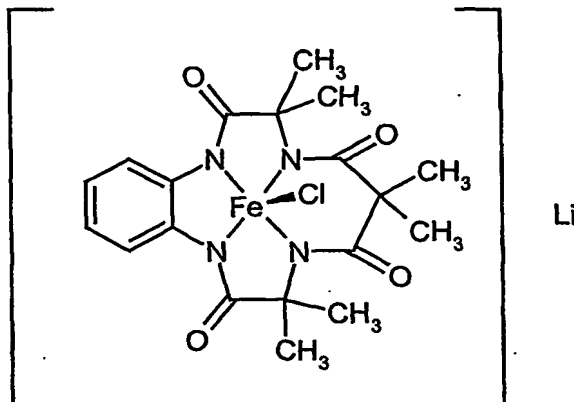
10 Für die Zugabe des Oxidationssystems zu der wässrigen Flotte, die das aufzuhellende Material enthält, gilt prinzipiell das gleiche wie bei den zuvor beschriebenen Varianten 1-3 des Verfahrens zur Entfernung des überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von textilen Materialien nach einer Färbung.

Die Behandlungszeit des aufzuhellenden Materials in der Flotte richtet sich nach Art und Stärke der aufzuhellenden Verunreinigung. In der Regel sind 2-60 min ausreichend. Gegebenenfalls kann
15 während der Behandlung ein weiterer Zusatz entweder einzelner oder aller Komponenten des erfindungsgemäßen Oxidationssystems hilfreich sein.

Das Verfahren zur Aufhellung farbiger Verunreinigungen auf festen Materialien wird üblicherweise bei einer Temperatur von 25-95°C, bevorzugt 40-80°C durchgeführt. Der pH-Wert in der wässrigen Flotte liegt im Bereich von 4-13, bevorzugt 5-12 und besonders bevorzugt 7-11.

Beispiele

Der in den Beispielen eingesetzte makrocyclischen Metallkomplex



wird nach der in den Beispielen 1-6 der WO-A-02/16330 beschriebenen Methode hergestellt.

5 Diese Verbindung wird im Folgenden als **1b** bezeichnet.

Beispiele 1-7:

Die vorteilhafte Wirkung des erfindungsgemäßen Oxidationssystems wird am Beispiel der Entfärbung verschiedener Farbstoffe gezeigt. Die „Entfärbung“ wird in den Beispielen über die prozentuale Abnahme an Extinktion (=Farbigkeit) gemessen im Extinktionsmaximum angegeben.

10 Je höher diese Prozentangabe ist, umso besser ist die Entfärbung. Zur Durchführung der Versuche legt man die wässrige Farbstofflösung vor und addiert nacheinander unter Rühren den makrocyclischen Metallkomplex, die oxidationsverstärkende Verbindung und das Oxidationsmittel.

Die Farbstofflösung enthält 30 mg/l Farbstoff, der pH-Wert wird durch einen Phosphat- bzw. Boratpuffer eingestellt. Die Entfärbung wird über ein Spektralphotometer verfolgt. Die
15 verschiedenen Farbstofftypen der Remazol® und Levafix® Reihe sind Farbstoffe der DyStar GmbH Deutschland Co & KG.

Für das Oxidationssystem werden folgende Konzentrationen, bezogen auf die zu entfärbende Lösung eingesetzt:

Verbindung **1b** = 1 µM

20 Wasserstoffperoxid = 2 mM

Oxidationsverstärkende Verbindung = 100 µM

Beispiel 1:

Entfärbung von Levafix Brillantrot E-BA nach 10 min bei pH = 9.0 und 25°C

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion (%)
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	30
1-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	99
1-2	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Violursäure	94
1-3	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Methylsyringat	82

Beispiel 2:

5 Entfärbung von Levafix Brillantrot E-BA nach 10 min bei pH = 8.3 und 25°C

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion (%)
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	43
2-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	99

Beispiel 3:

Entfärbung von Remazol Brillantgelb 4GL nach 10 min bei pH = 7.0 und 25°C

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion (%)
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	2
3-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Violursäure	18
3-2	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Methylsyringat	25

10 Beispiel 4:

Entfärbung von Remazol Brillantgelb 4GL nach 10 min bei pH = 8.3 und 25°C

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion (%)
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	35
4-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	63

Beispiel 5:

Entfärbung von Remazol Brillantgelb 4GL nach 10 min bei pH = 9.0 und 25°C

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion (%)
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	37
5-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	66
5-2	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Violursäure	85
5-3	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + Methylsyringat	89

Beispiel 6:

- 5 Entfärbung von Remazol Brillantrot 3BS bei pH = 8.3 und 25°C nach verschiedenen Zeiten

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion in % nach t =			
		3 min	5 min	10 min	30 min
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	3 %	4 %	7 %	11 %
6-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	58 %	77 %	89 %	97 %

Beispiel 7:

Entfärbung von Remazol Brillantrot 3BS bei pH = 8.3 und 50°C nach verschiedenen Zeiten

Beispiel	Komponenten im Oxidationssystem	Extinktion in % nach t =			
		3 min	5 min	10 min	30 min
Vergleich	<u>1b</u> + H ₂ O ₂	6 %	9 %	10 %	11 %
7-1	<u>1b</u> + H ₂ O ₂ + HOBT	96 %	98 %	98 %	98 %

10 Beispiele 8

In den folgenden Beispielen wird der Einsatz des erfindungsgemäßen Oxidationssystems in einer bevorzugten Anwendung, der Entfärbung von Spülflotten im Anschluss an eine Textilfärbung in Gegenwart des gefärbten Textils beschrieben.

- Eingesetzt wird eine abgekochte und gebleichte Baumwollwirkware, die in einem Laborfärbeparat (z.B. Mathis Spectradye) bei einem Flottenverhältnis von 1:10 nach folgender Rezeptur gefärbt wird:

10 g Baumwolle werden in einer Flotte bestehend aus

- 0.4 g/l RESPUMIT® NF
- 0.5 g/l PERSOFTAL® L und
- 55 g/l Natriumchlorid

5 10 Minuten bei 25°C vorbehandelt. Nach Erwärmen auf 30°C folgt die Zugabe von

4 Gew.-% LEVAFIX® Brillantrot E-RN, bezogen auf das zu entfärbende textile Material

in 2 Portionen nach 10 bzw. 20 Minuten. Anschließend erfolgt die Zugabe von

9.5 g/l Natriumcarbonat

10 in drei Portionen im Abstand von jeweils 5 Minuten. Nach Aufheizen auf 60°C mit 1°C/min wird
abschließend 60 Minuten bei 60°C behandelt.

Direkt im Anschluss an die Färbung wird die gefärbte Baumwollwirkware in einem Flotten-
verhältnis von 1:10 auf folgende Weise gespült:

- (1) Ablassen der Färbeflotte
- (2) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 60°C spülen, Ablassen der Flotte
- 15 (3) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 95°C spülen, Ablassen der Flotte
- (4) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 90°C spülen, Ablassen der Flotte
- (5) Zugabe von Frischwasser zusammen mit
 - 1 µM Verbindung 1b und
 - 130 µM 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt)
- 20 Behandlung für 5 Minuten bei 60°C, Zugabe von
 - 4.4 mM Wasserstoffperoxid
- Behandlung für 10 Minuten bei 60°C, Ablassen der Flotte.
- (6) Zugabe von Frischwasser, 10 Minuten bei 40°C spülen, Ablassen der Flotte und
- (7) Schleuderung der Baumwollwirkware und Trocknung.

In einem Vergleichsversuch wird der 5. Spülschritt ohne Zusatz von HOBT durchgeführt. Ansonsten erfolgen alle Schritte in gleicher Weise.

Die folgende Tabelle zeigt die Farbigkeit der einzelnen Spülflotten (bestimmt als Extinktion E bei 550 nm; je geringer die Extinktion desto geringer die Farbigkeit):

E bei 550 nm	Erfindungsgemäßes Verfahren	Vergleichsversuch ohne HOBT
1. Spülschritt	ca. 13	ca. 13
2. Spülschritt	ca. 9.5	ca. 9.5
3. Spülschritt	ca. 3.8	ca. 3.8
4. Spülschritt	0.18	1.23
5. Spülschritt	0.02	0.29

5

Man erkennt deutlich die wesentlich bessere Entfärbung der Spülflotte in Bad 4 in Gegenwart von HOBT und die damit einhergehende geringere Farbigkeit der letzten Spülflotte für das erfindungsgemäße Verfahren.

10 Zur Beurteilung des Auswascheffektes wird die Wasserechtheit der Färbung nach DIN 54006 (Wasserechtheit von Färbungen, schwere Beanspruchung) bestimmt. Als Begleitgewebe dient Baumwolle. Die Beurteilung läuft von Note 1 bis 5, wobei 5 die beste Echtheit bedeutet.

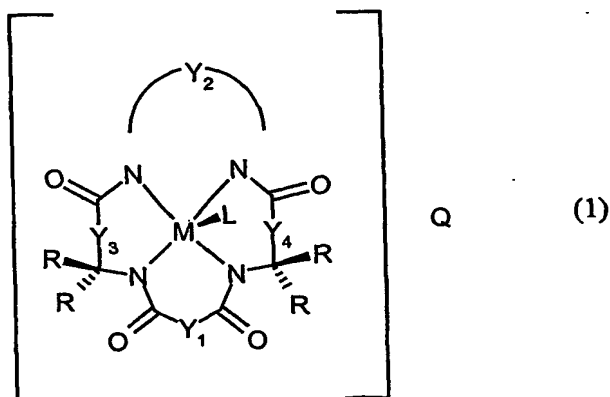
	Erfindungsgemäßes Verfahren	Vergleichsversuch ohne HOBT
Note	3-4	2-3

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert demnach eine deutlich, um eine Note verbesserte Wasserechtheit.

Patentansprüche

1. Oxidationssystem enthaltend die drei Komponenten

1) einen makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (I)



5

worin

Y_1 , Y_3 und Y_4 unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder ein Brückenglied darstellen, welches 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatome in der Brücke enthält,

10

Y_2 ein Brückenglied mit mindestens 1 Kohlenstoffatom in der Brücke darstellt,

15

R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH_2CF_3 oder CF_3 bedeuten oder zwei Reste R , die an dasselbe Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist,

20

M ein Übergangsmetall in den Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI oder aus den Gruppen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 des Periodensystems der Elemente ist,

Q ein Gegenion ist, das die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht

L ein weiterer Ligand ist.

- 2) ein Oxidationsmittel und
- 3) eine oxidationsverstärkende Verbindung.

2. Oxidationssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1)

5 Y_1 , Y_3 und Y_4 unabhängig voneinander für eine $(-CH_2-)_x$ Gruppe, wobei x gleich 1, 2 oder 3 ist und ein oder mehrere H Atome in der $(-CH_2-)_x$ Gruppe durch einen Rest R^i substituiert sein können, wobei R^i für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste R^i ,
10 die an zwei benachbarte C-Atome der $(-CH_2-)_x$ Gruppe gebunden sind, zusammen einen Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann

3. Oxidationssystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1)

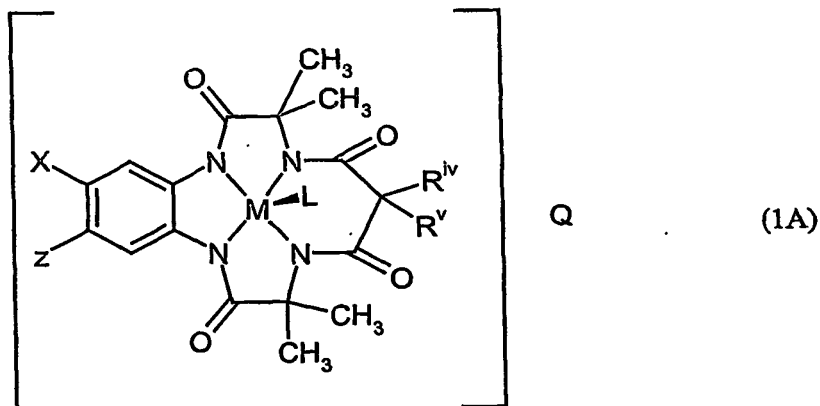
15 Y_2 für ein Brückenglied mit 1,2 oder 3 Kohlenstoffatomen in der Brücke steht, bevorzugt für eine $(-CH_2-)_y$ Gruppe, wobei y gleich 1 oder 2 ist und ein oder mehrere H Atome in der $(-CH_2-)_x$ Gruppe durch einen Rest R^{ii} substituiert sein können, wobei R^{ii} für Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Alkynyl, Alkylaryl, Halogen, Alkoxy oder Phenoxy steht, oder zwei Reste R^{ii} , die an zwei
20 benachbarte C-Atome der $(-CH_2-)_x$ Gruppe gebunden sind zusammen einen gegebenenfalls substituierten Benzol-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann, bevorzugt einen Benzolring, welcher durch elektronenabgebende oder elektronenziehende Reste substituiert sein kann.

- 25 4. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1)

die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_4 - C_{12} -Cycloalkenyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_2 - C_{12} -Alkynyl, C_1 - C_{12} -Alkylaryl, Halogen, Alkoxy, Phenoxy, CH_2CF_3 oder CF_3 stehen oder zwei Reste R, die an dasselbe
30 Kohlenstoff-Atom gebunden sind, zusammen einen substituierten oder unsubstituierten Benzol-, C_3 - C_8 -Cycloalkyl- oder C_4 - C_{12} -Cycloalkenylring bilden, wobei das Kohlenstoff-

Atom, an das die beiden Reste R gebunden sind, jeweils Teil des Benzol-, Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylrings ist.

5. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1) M für Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und/oder Pt oder Mischungen von Metallen der vorgenannten Oxidationsstufen bzw. aus den genannten Gruppen des Periodensystems der Elemente steht.
6. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1) Q für ein Alkalimetall-Gegenion steht, bevorzugt für Kalium, Lithium oder Natrium, $\text{NR}^{\text{iii}}_4^+$ und $\text{PR}^{\text{iii}}_4^+$, wobei R^{iii} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Alkenyl darstellen oder zusammen einen Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder einen Aryl-Ring bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthält.
7. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (1) L ein labiler Ligand ist, bevorzugt H_2O , Cl oder CN.
8. Oxidationssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein makrocyclischer Metallkomplexe der allgemeinen Formel (1A) eingesetzt wird,



worin

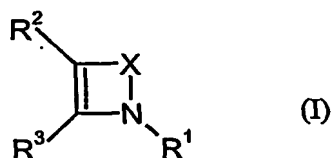
X und Z unabhängig voneinander Wasserstoff, elektronenabgebende oder elektronenziehende Gruppen bedeuten,

R^{iv} und R^{v} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkinyl-, Alkylaryl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-

Reste darstellen oder R^{IV} und R^V zusammen einen Cycloalkyl- oder Cycloalkenylring bilden, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann,

- 5 M ein Übergangsmetall der Oxidationsstufen I, II, III, IV, V oder VI oder aus den Gruppen 6,7,8,9,10 oder 11 des Periodensystems der Elemente,
- Q ein Gegenion ist, welches die Ladung des makrocyclischen Metallkomplexes auf einer stöchiometrischen Basis ausgleicht und
- L ein weiterer Ligand ist.
9. Oxidationssystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass X und Z unabhängig voneinander in der allgemeinen Formel (1A) Halogen, bevorzugt Chlor, Brom oder Iod, SO_3^- , OSO_3^- , OSO_3R^{VI} , wobei R^{VI} Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl darstellt, NO_2^- , C_1-C_8 -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy, C_1-C_8 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl und tert.-Butyl, oder Wasserstoff bedeuten.
10. Oxidationssystem nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass im makrocyclischen Metallkomplex der allgemeinen Formel (1A) R^{IV} und R^V unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, bevorzugt C_1-C_5 -Alkyl, insbesondere bevorzugt beide identisch Methyl oder Ethyl, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkynyl-, Halogen-, Alkoxy- oder Phenoxy-Reste bedeuten oder zusammen einen Cycloalkyl-, insbesondere einen Cyclopentyl oder Cyclohexylring, oder einen Cycloalkenyl-Ring bilden, wobei der Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-Ring gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält, bevorzugt Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff.
11. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Oxidationsmittel um Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-Addukte, bevorzugt Alkalimetall-, insbesondere Natrium-, Lithium- oder Kaliumcarbonatperoxyhydrat, Harnstoff-Peroxid oder Verbindungen, die in der Lage sind, Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung zu freisetzen oder zu erzeugen, bevorzugt Alkalimetall-, insbesondere Natrium-, Kalium- oder Lithiumperborat (als mono- oder tetrahydrat), organische Peroxide, bevorzugt Benzoyl- oder Cumolhydroperoxide, Persulfate, bevorzugt Peroxymonosulfat und Carot'sche Säure, Perphosphate oder Persilikate handelt.

12. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen („Mediator“) um aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Verbindungen mit mindestens einer OH-, NO-, NOH-, HRN-OH-Funktionalität oder um Mischungen dieser Verbindungen handelt.
13. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (I) handelt,



10

wobei X für $(-\text{N}=\text{N}-)$, $(-\text{N}=\text{CR}^4-)_p$, $(-\text{CR}^4=\text{N}-)_p$, $(-\text{CR}^5=\text{CR}^6)_p$,



und p gleich 1 oder 2 ist,

15

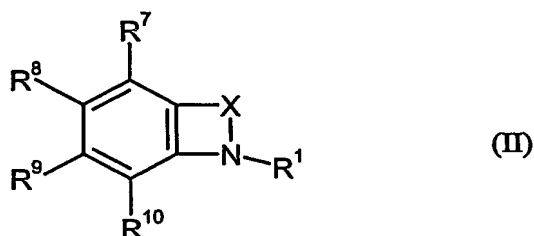
wobei die Reste R^1 bis R^6 gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, bedeuten, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^1 bis R^6 unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können, und wobei die Reste R^2 und R^3 eine gemeinsame Gruppe -A- bilden können und -A- dabei $(-\text{CR}^7=\text{CR}^8-\text{CR}^9=\text{CR}^{10}-)$ oder $(-\text{CR}^{10}=\text{CR}^9-\text{CR}^8=\text{CR}^7-)$ bedeutet, wobei die Reste R^7 bis R^{10} gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, bedeuten,

20

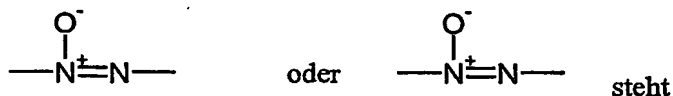
25

wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^7 bis R^{10} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiert sein können und wobei die C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_6 -Alkyloxy-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der Reste R^7 bis R^{10} unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{11} substituiert sein können und wobei der Rest R^{11} Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, bedeutet, wobei die Carbamoyl, Sulfamoyl, Amino-Gruppen des Restes R^{11} unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R^{12} substituiert sein können und wobei der Rest R^{12} Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Aryl bedeutet.

14. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (II) handelt



wobei X für $(-N=N-)$, $(-N=CR^4-)_p$, $(-CR^4=N-)_p$, $(-CR^5=CR^6)_p$,



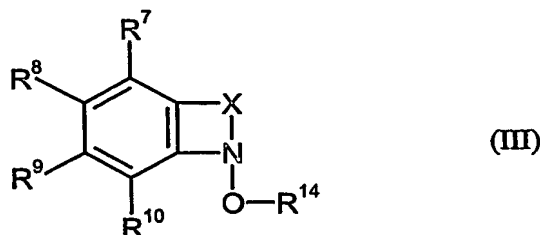
und p gleich 1 oder 2 ist

wobei die Reste R^1 und R^4 bis R^{10} gleich oder verschieden sind und

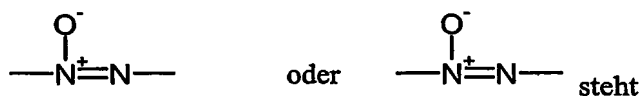
Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkyloxy, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie deren Salze und Ester, bedeuten, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R^1 und R^4 bis R^{10} unsubstituiert oder ein oder zweifach mit Hydroxy,

C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiert sein können und wobei die C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₆-Alkyloxy-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, Phenyl-, Aryl- und Aryl-C₁-C₆-alkyl-Gruppen der Reste R¹ und R⁴ bis R¹⁰ unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R¹² substituiert sein können und wobei der Rest R¹² Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfeno, Sulfino, bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-Gruppen des Restes R¹² unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R¹³ substituiert sein können und wobei der Rest R¹³ Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl oder Aryl bedeutet.

15. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (III) handelt



wobei X für $(-N=N-)$, $(-N=CR^4-)_m$, $(-CR^4=N-)_m$, $(-CR^5=CR^6-)_m$,



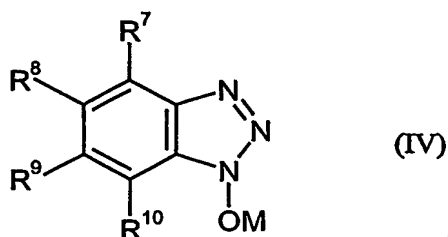
und m gleich 1 oder 2 ist

wobei die Reste R⁷ bis R¹⁰ und R⁴ bis R⁶ die für die Formel (II) genannten Bedeutungen besitzen und

R¹⁴ -M bedeutet, wobei M Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Lithium, Natrium oder Kalium, Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C₁-C₄-Alkylammonium oder C₁-C₄-Alkanolammonium bedeutet, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl, wobei C₁-C₁₀-Alkyl und C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest R¹⁵ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R¹⁵ Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon,

Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl, Sulfo, sowie deren Ester und Salze, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie deren Salze und Ester, bedeutet, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen des Restes R¹⁵ unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiert sein können.

16. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) handelt



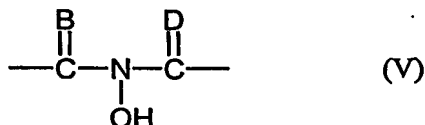
10 wobei

M Wasserstoff, Alkali, bevorzugt Lithium, Natrium oder Kalium, Erdalkali, bevorzugt Calcium oder Magnesium, Ammonium, C₁-C₄-Alkylammonium oder C₁-C₄-Alkanolammonium bedeutet und

15 die Reste R⁷ bis R¹⁰ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Carbamoyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy sowie Salze und Ester davon, bedeuten, wobei die Amino-, Carbamoyl- und Sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁷ bis R¹⁰ unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit Hydroxy, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiert sein können und wobei die C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₆-Alkyloxy-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, Phenyl-, Aryl-Gruppen der Reste R⁷ bis R¹⁰ unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest R¹⁶ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁶ Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl, Aryl, Sulfo, Salze oder Ester davon, Sulfeno, Sulfino
20 bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl- und Amino-Gruppen des Restes R¹⁶ unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁷ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁷ Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie Salze und Ester davon,
25

Amino, Nitro, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₆-Alkyloxy, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl oder Aryl bedeutet.

17. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um cyclische N-Hydroxyverbindungen handelt mit mindestens einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring
5 enthaltend die in der allgemeinen Formel (V) genannte Struktur

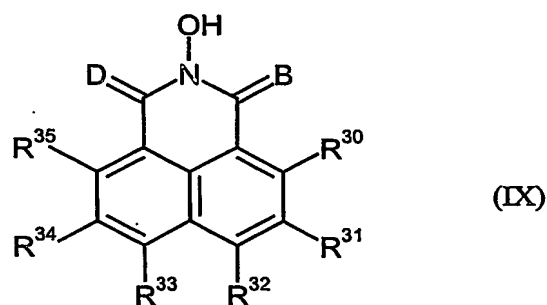
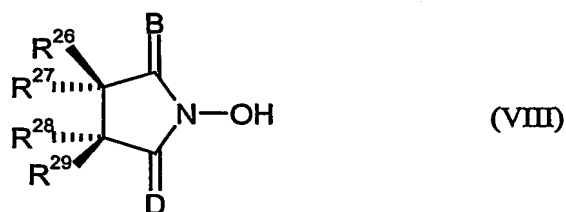
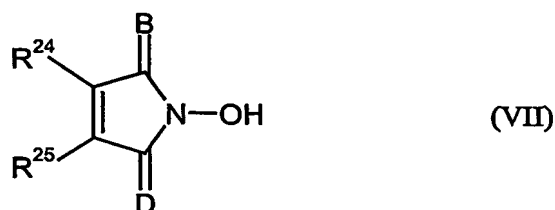
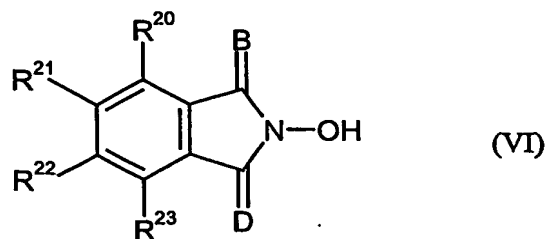


sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

- 10 B und D gleich oder verschieden sind, und Sauerstoff, Schwefel oder NR¹⁸ bedeuten, wobei

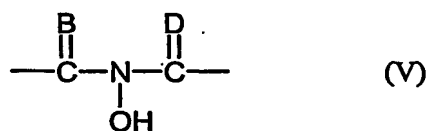
R¹⁸ für Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-, Phospho-, Phosphono- oder Phosphonooxy, sowie Ester oder Salze davon steht, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit
15 einem Rest R¹⁹ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl- und Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R¹⁹ ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei R¹⁹ gleich oder verschieden
20 ist und Hydroxy, Formyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl oder Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy bedeutet.

18. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen
25 der allgemeinen Formeln (VI), (VII), (VIII) oder (IX) handelt,



wobei B und D die bereits für die allgemeine Formel (V) genannten Bedeutungen haben und die Reste R^{20} - R^{35} gleich oder verschieden sind und Halogen, Carboxy und Salze oder Ester davon stehen oder die für R^{18} genannten Bedeutungen haben, wobei R^{26} und R^{27} bzw. R^{28} und R^{29} nicht gleichzeitig Hydroxy- oder Aminorest bedeuten dürfen und gegebenenfalls je zwei der Substituenten R^{20} - R^{23} , R^{24} - R^{25} , R^{26} - R^{29} , R^{30} - R^{35} zu einem Ring -E- verknüpft sein können, wobei -E- für

$(-\text{CH}=\text{CH})_n$ mit $n = 1$ bis 3, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$ oder



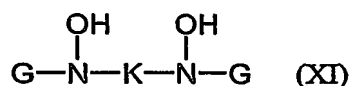
steht

und wobei gegebenenfalls die Reste R^{26} - R^{29} auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente -F- verbunden sein können, wobei -F- gleich oder verschieden ist und eine der folgende Bedeutungen hat: -O-, -S-, -CH₂-, -CR³⁶=CR³⁷-, wobei R^{36} und R^{37} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^{20} haben.

5

19. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI), (VII), (VIII) oder (IX) handelt, bei denen B und D Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

10 20. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (X), (XI) oder (XII) handelt,



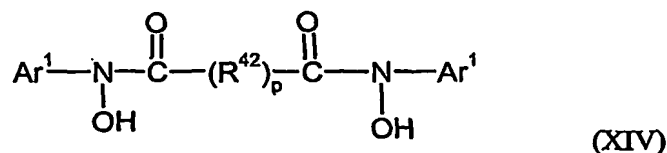
sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

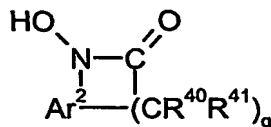
G ein einbindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest und

15

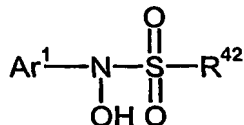
L ein zweibindiger homo- oder heteroaromatischer ein- oder zweikerniger Rest ist und wobei diese aromatischen Reste durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R^{38} substituiert sein können, wobei R^{38} stehen kann für Halogen, Hydroxy, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon,

- 5 Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₁₀-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phospho, Phosphono, Phosphonooxy, Ester oder Salze davon, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste wiederum unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R³⁹ substituiert sein können und die
- 10 Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R³⁹ ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei R³⁹ gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei Reste R³⁸ oder R³⁹ paarweise über eine Brücke [-CR⁴⁰R⁴¹]_m, mit m gleich 0,1,2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R⁴⁰ und R⁴¹ gleich oder verschieden sind und Carboxy, Ester oder Salze davon, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR⁴⁰R⁴¹-] durch O, S oder einen gegebenenfalls mit einem C₁-C₅-Alkylrest substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁴⁰R⁴¹-] durch eine Gruppe [-CR⁴⁰=CR⁴¹] ersetzt sein können und einen in amidischer Form vorliegenden einbindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure und Diester der Phosphorsäure bedeutet und K einen in amidischer Form vorliegenden zweibindigen Säurerest von Säuren ausgewählt aus der Gruppe der Mono- und Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, Kohlensäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure oder Monoestern der Phosphorsäure bedeutet.
21. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (XIII), (XIV), (XV), (XVI) oder (XVII)
- 25

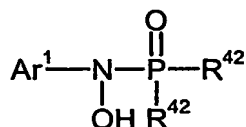




(XV)



(XVI)



(XVII)

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

Ar¹ einen einbindigen homo- oder heteroaromatischen einkernigen Arylrest und

Ar² einen zweibindigen homo- oder heteroaromatischen einkernigen Arylrest bedeutet, die jeweils durch eine oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R⁴⁴ substituiert sein können, wobei R⁴⁴ Hydroxy, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Nitro, Nitroso, Amino, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₁₀-Carbonyl, Carbonyl oder C₁-C₆-Alkyl darstellt, wobei die Aminoreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁴⁵ substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl- und Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R⁴⁵ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁴⁵ gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Nitro, Amino, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei Reste R⁴⁴ paarweise über eine Brücke [-CR⁴⁰R⁴¹-]_m mit m gleich 0, 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und wobei

R⁴⁰ und R⁴¹ die bereits in Anspruch 19 genannten Bedeutungen haben und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR⁴⁰R⁴¹-] durch O, S oder einen gegebenenfalls mit einem C₁-C₅-Alkylrest substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁴⁰R⁴¹-] durch eine Gruppe [-CR⁴⁰=CR⁴¹-] ersetzt sein können, und wobei

5

R^{42} gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_{10} -Carbonyl bedeutet, wobei die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{46} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_5 -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R^{46} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

10

R^{46} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy bedeutet und R^{43} zweibindige Reste ortho-, meta-, para-Phenyl-, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkylen- oder C_1 - C_5 -Alkylendioxy bedeutet, wobei die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{46} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{46} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

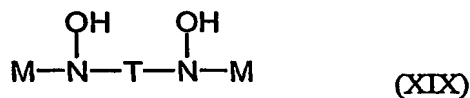
15

p 0 oder 1 bedeutet und

q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

22. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formel (XVIII) oder (XIX) handelt,

20



sowie deren Salze, Ether oder Ester eingesetzt, wobei

25

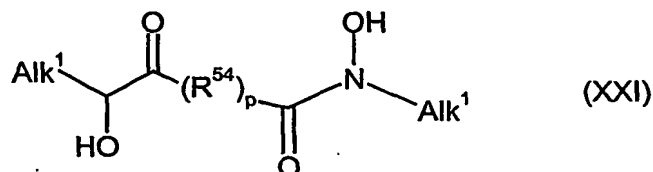
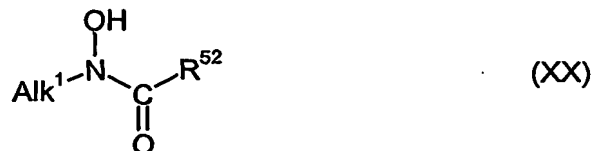
M gleich oder verschieden ist und einen einbindigen linearen oder verzweigten, cyclischen oder polycyclischen, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_2 -Alkylrest bedeutet und wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R^{48} substituiert sein kann, wobei R^{48} gleich oder verschieden sind und Hydroxy, Mercapto, Formyl, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Hydroxylamino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Phospho, Phosphono oder

Phosphonooxy sowie Ester oder Salze bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Hydroxylamino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{48} substituiert sein können und die C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{48} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{48} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Salze oder Ester davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Benzoyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und nicht α -ständige Methylengruppen durch O, S oder einen gegebenenfalls einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können und

N^{''} einen in amidischer Form vorliegenden einbindigen Säurerest von Säuren bedeutet, bei denen es sich um aliphatische, ein- oder zweikernige aromatische oder ein- oder zweikernige heteroaromatische Carbonsäuren mit 1-20 C-Atomen, Kohlensäure, Halbester der Kohlensäure oder der Carbaminsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Monoester der Phosphorsäure oder Diester der Phosphorsäure handelt und

T einen in amidischer Form vorliegenden zweibindigen Säurerest von Säuren bedeutet, bei denen es sich um aliphatische, ein- oder zweikernige aromatische oder ein- oder zweikernige heteroaromatische Dicarbonsäuren mit 1-20 C-Atomen, Kohlensäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure oder Monoester der Phosphorsäure handelt und wobei Alkylreste der in amidischer Form vorliegenden aliphatischen Säuren N^{''} und T linear oder verzweigt, cyclisch und/oder polycyclisch, gesättigt oder ungesättigt sein können und 1 - 24 Kohlenstoffatome beinhalten und unsubstituiert sind oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{47} substituiert und wobei ferner Aryl- und Heteroarylreste der in amidischer Form vorliegenden aromatischen oder heteroaromatischen Säuren N^{'''} und T durch einen oder mehrere Reste R^{49} substituiert sein können, wobei R^{49} substituiert sein können, wobei R^{49} gleich oder verschieden sind und Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{48} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl- C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ein oder mehrfach mit dem Rest R^{48} substituiert sein können.

23. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XX), (XXI), (XXII) oder (XXIII) handelt,



sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

- 5 Alk' gleich oder verschieden ist und einen einbindigen linearen oder verzweigten, cyclischen oder polycyclischen, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₁₀-Alkylrest bedeutet,
- wobei dieser Alkylrest durch einen oder mehrere Reste R⁵⁰ substituiert sein kann, wobei R⁵⁰ gleich oder verschieden sind und Hydroxy, Formyl, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino,
- 10 Hydroxylamino, Phenyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Carbonyl bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Hydroxylamino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁵¹ substituiert sein können und die C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein und mit einem Rest R⁵¹ ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei
- 15 R⁵¹ gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Salze oder Ester davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl,

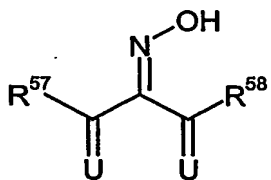
Benzoyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und nicht α -ständige Methylengruppen durch O, S oder einen gegebenenfalls einfach substituierten Iminorest ersetzt sein können und wobei

5 R⁵² gleiche oder verschiedene einbindige Reste Wasserstoff, Phenyl, Pyridyl, Furyl, Pyrrolyl, Thienyl, Aryl C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy oder C₁-C₁₀-Carbonyl bedeutet, wobei die Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- und Thienylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁵³ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy- und C₁-C₁₀-Carbonyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R⁵³ ein-
10 oder mehrfach substituiert sein können, wobei

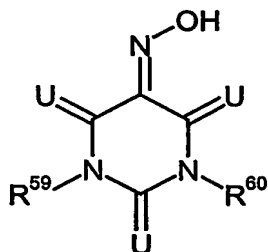
R⁵³ gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy bedeutet und

15 R⁵⁴ zweibindige Reste Phenylen, Pyridylen, Thienylen, Furylen, Pyrrolylen, Aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₁₂-Alkylen, C₁-C₅-Alkylendioxy bedeutet, wobei Phenylen, Pyridylen, Thienylen, Furylen und Pyrrolylen unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁵³ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und ebenso mit einem Rest R⁵³ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei p 0 oder 1 bedeutet.

20 24. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXIV) oder (XXV) handelt



(XXIV)



(XXV)

sowie deren Salze, Ether, oder Ester, wobei

U gleich oder verschieden ist und Sauerstoff, Schwefel oder NR⁵⁵ bedeutet, wobei

5 R⁵⁵ Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₁₀-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet,

10 wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁵⁶ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl- und Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁵⁶ ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

15 R⁵⁶ gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Amino, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy bedeutet und

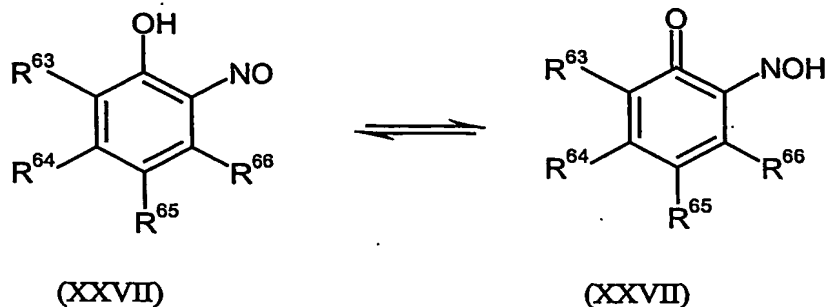
die Reste R⁵⁷ und R⁵⁸ gleich oder verschieden sind und Halogen oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, oder die für R⁵⁵ genannten Bedeutungen haben, oder zu einem Ring [-CR⁶¹R⁶²]_n mit n gleich 2, 3 oder 4 verknüpft sind und

R⁵⁹ und R⁶⁰ die für R⁵⁵ genannten Bedeutungen haben und

20 R⁶¹ und R⁶² gleich oder verschieden sind und Halogen oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, oder die für R⁵⁵ genannten Bedeutungen haben.

25. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXVI) oder (XXVII)



sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

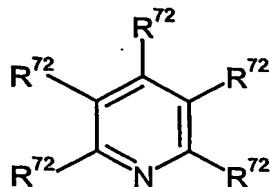
5 R^{63} , R^{64} , R^{65} und R^{66} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carbamoyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Cyano, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeuten, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{67}

10 substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{67} ein oder mehrfach substituiert sein können, wobei

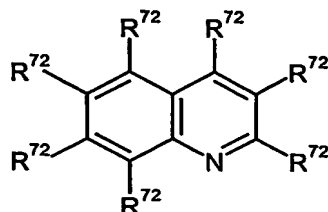
15 R^{67} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Salze oder Ester davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy bedeutet oder die Reste R^{63} , R^{64} , R^{65} und R^{66} paarweise zu einem Ring $[-CR^{68}R^{69}-]_m$ verknüpft sind, wobei m ganzzahlig ist und einen Wert von 1 bis 4 bedeutet, oder zu einem Ring $[-CR^{70}=CR^{71}-]_n$ verknüpft sind, wobei n ganzzahlig ist und einen Wert von 1 bis 3 bedeutet, und

20 R^{68} , R^{69} , R^{70} und R^{71} gleich oder verschieden sind und die für R^{63} bis R^{66} genannten Bedeutungen haben.

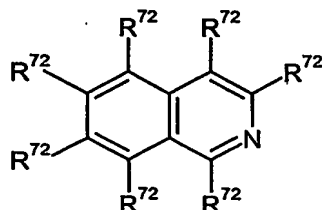
26. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXVIII), (XXIX) oder (XXX) handelt,



(XXVIII)



(XXIX)

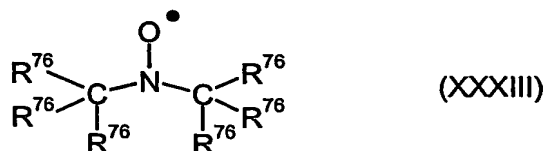
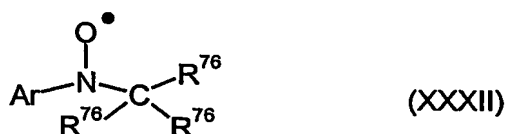


(XXX)

sowie Tautomere, Salze, Ether oder Ester der genannten Verbindungen, wobei in den Formeln (XXVIII), (XXIX) und (XXX) zwei zueinander ortho- oder para- ständige Reste R^{72} einen Hydroxy- und Nitroso- oder einen Hydroxy- und Mercapto- oder einen Nitroso- und Amino- Rest bedeuten und die übrigen Reste R^{72} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl oder Carboxy sowie Ester und Salze davon, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester und Salze davon bedeuten und wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{73} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkylreste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{73} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{73} gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei Reste R^{72} oder zwei Reste R^{73} oder R^{72} und R^{73} paarweise über eine Brücke $[-CR^{74}R^{75}-]_m$ mit m gleich 1, 2, 3 oder 4 verknüpft sein können und R^{74} und R^{75} gleich oder verschieden sind und Carboxy, Ester oder Salze davon, Phenyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkylcarbonyl bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen $[-CR^{74}R^{75}-]$ durch O, S oder einen ggf.

mit C₁-C₅-Alkyl substituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁷⁴R⁷⁵-] durch eine Gruppe [-CR⁷⁴=R⁷⁵-] ersetzt sein können.

27. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXI), (XXXII) oder (XXXIII) eingesetzt



wobei

- Ar einen einbindigen homo- oder heteroaromatischen ein- oder zweikernigen Rest bedeutet und wobei dieser aromatische Rest durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reste R⁷⁷ substituiert sein kann, wobei R⁷⁷ Halogen, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy, Ester oder Salze davon, Sulfo, Ester oder Salz davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₁₀-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet und

- wobei die Phenyl-, Carbamoyl- und Sulfamoylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁷⁸ substituiert sein können, der Aminorest ein- oder zweifach mit R⁷⁸ substituiert sein kann und die Aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆- alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁷⁸ ein- oder mehrfach substituiert sein können,

- wobei R⁷⁸ ein- oder mehrfach vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl, Cyano oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo

sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und

5 R⁷⁶ gleich oder verschieden ist und Halogen, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl-C₁-C₅-alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-10-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet und

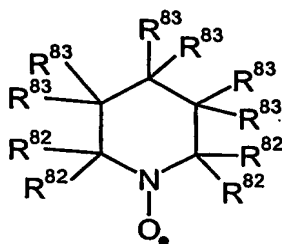
R⁷⁶ im Fall bicyclischer stabiler Nitroxylradikale (Struktur XXXIII) auch Wasserstoff bedeuten kann und

10 wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R⁷⁹ substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R⁷⁹ ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R⁷⁹ gleich oder verschieden ist und
15 Hydroxy, Formyl, Cyano, Carboxy, Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo, Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeutet und je zwei Reste R⁷⁸ oder R⁷⁹ paarweise über eine Brücke [-CR⁸⁰R⁸¹-]_m mit m gleich 0,1,2,3 oder 4 verknüpft sein können und

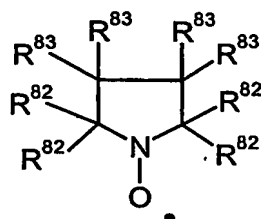
20 R⁸⁰ und R⁸¹ gleich oder verschieden sind und Halogen, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfamoyl, Phenyl, Benzoyl, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder C₁-C₅-Alkylcarbonyl bedeuten und eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen [-CR⁸⁰R⁸¹-] durch O, S oder einen gegebenenfalls mit C₁-C₅-alkylsubstituierten Iminorest und zwei benachbarte Gruppen [-CR⁸⁰R⁸¹-] durch eine Gruppe [-CR⁸⁰=CR⁸¹-], [-CR⁸⁰=N-] oder [-CR⁸⁰=N(O)-] ersetzt sein können.

25 28. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXIV) und (XXXV) handelt,



(XXXIV)



(XXXV)

wobei

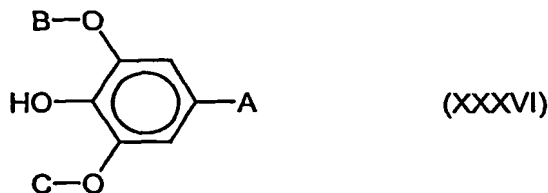
5 R^{82} gleich oder verschieden ist und Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl oder Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl bedeutet, wobei die Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{84} substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl- und Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{84} ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^{84} ein- oder mehrfach
10 vorhanden sein kann und gleich oder verschieden ist und Hydroxy, Formyl oder Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Carbamoyl, Sulfo sowie Ester und Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Benzoyl, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder C_1 - C_5 -Alkyl-carbonyl bedeutet und

15 R^{83} gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Formyl, Cyano, Carbamoyl, Carboxy sowie Ester oder Salze davon, Sulfo sowie Ester oder Salze davon, Sulfamoyl, Nitro, Nitroso, Amino, Phenyl, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Carbonyl, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phospho, Phosphono oder Phosphonooxy sowie Ester oder Salze davon bedeutet, wobei die Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino-, Mercapto- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^{78} substituiert sein
20 können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl und Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^{78} ein- oder mehrfach substituiert sein können und eine $[-CR^{83}R^{83}-]$ -Gruppe durch O, einen gegebenenfalls mit C_1 - C_5 -Alkyl-substituierten Imino-rest, einen (Hydroxy)iminorest, eine Carbonylfunktion oder eine gegebenenfalls mit R^{78}
25 mono- oder disubstituierte Vinylidenfunktion ersetzt sein kann und zwei benachbarte

Gruppen $[-CR^{83}R^{83}-]$ durch eine Gruppe $[-CR^{83}-CR^{83}-]$ oder $[-CR^{83}=N-]$ oder $[-CR^{83}=N(O)-]$ ersetzt sein können.

29. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXVI) handelt:



wobei

A eine Gruppe $-D$, $-\text{CH}=\text{CH}-D$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-D$, $-\text{CH}=\text{N}-D$, oder $-\text{N}=\text{CH}-D$ darstellt, wobei D eine Gruppe $-\text{CO}-E$, $-\text{SO}_2-E$, $-\text{N}-\text{XY}$ oder $-\text{N}^+-\text{XYZ}$ bedeutet, worin E entweder Wasserstoff, Hydroxy, einen Rest $-R$ oder $-\text{OR}$ bedeutet und X, Y und Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder ebenfalls einen Rest $-R$, wobei R ein C_1 - C_{16} -Alkyl-, vorzugsweise ein C_1 - C_8 -Alkylrest ist, und Alkyl jeweils gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt und gegebenenfalls durch eine Carboxy-, Sulfo- oder Aminogruppe substituiert ist; und

B und C gleich oder verschieden sind und eine Gruppe $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ mit $1 \leq m \leq 5$ darstellen.

30. Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den oxidationsverstärkenden Verbindungen um eine der folgenden Verbindungen handelt:

3-Amino-N-hydroxyphthalimid,

4-Amino-N-hydroxyphthalimid,

N-Hydroxyphthalimid,

3-Hydroxy-N-hydroxyphthalimid,

3-Methoxy-N-hydroxyphthalimid,

3,4-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,

4,5-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,

3,6-Dihydroxy-N-hydroxyphthalimid,

3,6-Dimethoxy-N-hydroxyphthalimid,

- 3-Methyl-N-hydroxyphthalimid,
4-Methyl-N-hydroxyphthalimid,
3,4-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
3,5-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
5 3,6-Dimethyl-N-hydroxyphthalimid,
3-Isopropyl-6-methyl-N-hydroxyphthalimid,
3-Nitro-N-hydroxyphthalimid,
4-Nitro-N-hydroxyphthalimid,
1-Hydroxybenzotriazol und dessen Salze
10 1-Hydroxybenzotriazol-4-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-5-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-7-sulfonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-4-carbonsäure und deren Salze
15 1-Hydroxybenzotriazol-5-carbonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure und deren Salze
1-Hydroxybenzotriazol-7-carbonsäure und deren Salze
Violursäure,
N-Hydroxyacetanilid,
20 3-Nitrosochinolin-2,4-diol,
2,4-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
2,6-Dihydroxy-3-nitrosopyridin,
2,4-Dinitroso-1,3-dihydroxybenzol,
2-Nitroso-1-naphthol-3-sulfonsäure,
25 1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure und
Methylsyringat.
31. Verfahren zur Oxidation von oxidierbaren Substanzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die oxidierbare Substanz mit einem Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-30 in Kontakt bringt.
- 30 32. Verfahren zur Entfernung überschüssigen, nichtgebundenen Farbstoffs von textilen Materialien nach einer Färbung, bevorzugt einer Reaktivfärbung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit einem Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-30 in Kontakt gebracht wird.

33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass das gefärbte textile Material in mindestens einem der sich an die Färbung anschließenden Spülschritte mit dem Oxidationssystem in Kontakt gebracht wird, indem man mindestens einer der Spülflotten entweder
- 5 1) die drei Komponenten des Oxidationssystems einzeln in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder aber einzeln und gleichzeitig zusetzt oder
- 2) zunächst die beiden Komponenten des makrocyclischen Metallkomplexes und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend das Oxidationsmittel oder
- 10 3) zunächst die beiden Komponenten des Oxidationsmittels und der oxidationsverstärkenden Verbindung entweder einzeln und gleichzeitig oder aber als gemeinsame Formulierung zusetzt und anschließend den makrocyclischen Metallkomplex.
- 34 Gefärbtes, textiles Material erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 32 oder 33.
- 15 35. Verfahren zur Entfernung von farbigen Verunreinigungen aus industriellem Abwasser, bevorzugt aus Abwasser der papier- oder textilverarbeitenden Industrie, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das industrielle Abwasser mit einem Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 30 in Kontakt bringt.
36. Abwasser, bevorzugt Abwasser der papier- oder textilverarbeitenden Industrie, erhältlich
- 20 nach dem Verfahren gemäß Anspruch 35.
37. Verfahren zur Aufhellung farbiger Verunreinigungen auf festen Materialien, bevorzugt auf Textilien, Papier oder Leder, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die festen Materialien mit einem Oxidationssystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 30 in Kontakt gebracht werden.
- 25 38. Feste Materialien, bevorzugt Textilien, Papier oder Leder, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 37.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
EP2004/002274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06P5/13 D06P5/02 D06L3/02 C02F1/72 C11D3/39
C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06P D06L C02F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 099 586 A (HORWITZ COLIN P ET AL) 8 August 2000 (2000-08-08) cited in the application	1-12, 33-38
Y	column 2, line 22 - line 63 column 10, line 58 - line 64	31, 32
X	WO 98/03625 A (UNIV CARNEGIE MELLON) 29 January 1998 (1998-01-29) cited in the application page 2, line 20 - page 3, line 18 page 11, line 16 - line 31	1-12, 33-38
Y	WO 99/34054 A (BAYER AG ; NOVONORDISK AS (DK)) 8 July 1999 (1999-07-08) page 2, line 1 - line 13 page 7, line 16 - page 9, line 28	31, 32
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2004

Date of mailing of the international search report

15/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fiocco, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

P2004/002274

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/48304 A (BAYER AG ; VOGT UWE (DE); LUND HENRIK (DK); NOVOZYMES AS (DK); SHI CAR) 5 July 2001 (2001-07-05) page 1, line 30 - page 2, line 6 page 6, line 11 - page 14, line 26 -----	1-38
A	EP 1 092 762 A (BAYER AG) 18 April 2001 (2001-04-18) page 2, line 54 - page 3, line 42 -----	1-38
A	WO 97/36041 A (CALL HANS PETER ; CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND (DE)) 2 October 1997 (1997-10-02) page 6, line 5 - page 7, line 18 -----	1-38
A	DE 197 26 241 A (CALL KRIMHILD) 24 December 1998 (1998-12-24) page 2, line 60 - page 3, line 19 page 5, line 5 - page 16, line 13 examples -----	1-38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002274

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6099586	A	08-08-2000	US 5876625 A	02-03-1999
			AP 905 A	27-11-2000
			AP 1013 A	27-09-2001
			AT 225844 T	15-10-2002
			AT 233312 T	15-03-2003
			AU 730906 B2	15-03-2001
			AU 3665597 A	10-02-1998
			AU 720042 B2	25-05-2000
			AU 3735297 A	10-02-1998
			BR 9710514 A	24-10-2000
			BR 9710538 A	17-08-1999
			CA 2261228 A1	29-01-1998
			CA 2261229 A1	29-01-1998
			CN 1230979 A	06-10-1999
			CN 1230980 A	06-10-1999
			DE 69716275 D1	14-11-2002
			DE 69716275 T2	10-07-2003
			DE 69719337 D1	03-04-2003
			DE 69719337 T2	08-04-2004
			DK 923635 T3	23-06-2003
			EP 0918840 A1	02-06-1999
			EP 0923635 A2	23-06-1999
			ES 2186906 T3	16-05-2003
			ES 2197356 T3	01-01-2004
			HK 1020350 A1	06-06-2003
			HK 1020750 A1	24-10-2003
			JP 2001503073 T	06-03-2001
			JP 2000515194 T	14-11-2000
			NO 990266 A	22-03-1999
			NO 990267 A	15-03-1999
			NZ 333795 A	28-07-2000
			NZ 333796 A	29-09-2000
			PL 331316 A1	05-07-1999
			PL 331352 A1	05-07-1999
			PT 923635 T	31-07-2003
			RU 2193049 C2	20-11-2002
			RU 2193050 C2	20-11-2002
			US 6136223 A	24-10-2000
			WO 9803625 A1	29-01-1998
			WO 9803626 A2	29-01-1998
			US 6241779 B1	05-06-2001
			US 5853428 A	29-12-1998
WO 9803625	A	29-01-1998	US 5876625 A	02-03-1999
			AP 905 A	27-11-2000
			AP 1013 A	27-09-2001
			AT 225844 T	15-10-2002
			AT 233312 T	15-03-2003
			AU 730906 B2	15-03-2001
			AU 3665597 A	10-02-1998
			AU 720042 B2	25-05-2000
			AU 3735297 A	10-02-1998
			BR 9710514 A	24-10-2000
			BR 9710538 A	17-08-1999
			CA 2261228 A1	29-01-1998
			CA 2261229 A1	29-01-1998
			CN 1230979 A	06-10-1999
			CN 1230980 A	06-10-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002274

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date		
WO 9803625	A		DE	69716275 D1	14-11-2002		
		DE	69716275 T2	10-07-2003			
		DE	69719337 D1	03-04-2003			
		DE	69719337 T2	08-04-2004			
		DK	923635 T3	23-06-2003			
		EP	0918840 A1	02-06-1999			
		EP	0923635 A2	23-06-1999			
		ES	2186906 T3	16-05-2003			
		ES	2197356 T3	01-01-2004			
		HK	1020350 A1	06-06-2003			
		HK	1020750 A1	24-10-2003			
		JP	2001503073 T	06-03-2001			
		JP	2000515194 T	14-11-2000			
		NO	990266 A	22-03-1999			
		NO	990267 A	15-03-1999			
		NZ	333795 A	28-07-2000			
		NZ	333796 A	29-09-2000			
		PL	331316 A1	05-07-1999			
		PL	331352 A1	05-07-1999			
		PT	923635 T	31-07-2003			
		RU	2193049 C2	20-11-2002			
		RU	2193050 C2	20-11-2002			
		US	6136223 A	24-10-2000			
		WO	9803625 A1	29-01-1998			
		WO	9803626 A2	29-01-1998			
		US	6099586 A	08-08-2000			
		US	6241779 B1	05-06-2001			
		US	5853428 A	29-12-1998			
		WO 9934054	A	08-07-1999	AU	1663499 A	19-07-1999
					BR	9814332 A	06-11-2001
CA	2314978 A1				08-07-1999		
CN	1283241 T				07-02-2001		
CZ	20002144 A3				12-09-2001		
WO	9934054 A1				08-07-1999		
EP	1045934 A1				25-10-2000		
ID	26252 A				07-12-2000		
JP	2002500284 T				08-01-2002		
PL	341603 A1				23-04-2001		
RU	2220243 C2				27-12-2003		
TR	200001832 T2				21-08-2001		
US	6048367 A				11-04-2000		
US	2001042274 A1				22-11-2001		
WO 0148304	A	05-07-2001	AU	2152301 A	09-07-2001		
			CA	2395278 A1	05-07-2001		
			CN	1423716 T	11-06-2003		
			WO	0148304 A1	05-07-2001		
			EP	1274898 A1	15-01-2003		
			JP	2003527494 T	16-09-2003		
			US	2003040455 A1	27-02-2003		
EP 1092762	A	18-04-2001	DE	19948989 A1	23-05-2001		
			EP	1092762 A1	18-04-2001		
			US	6380142 B1	30-04-2002		
WO 9736041	A	02-10-1997	DE	19612193 A1	02-10-1997		
			AU	2505897 A	17-10-1997		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No
P EP2004/002274

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9736041 A		WO 9736041 A1	02-10-1997
DE 19726241 A	24-12-1998	DE 19726241 A1	24-12-1998
		WO 9901607 A2	14-01-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

EP2004/002274

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06P5/13 D06P5/02 D06L3/02 C02F1/72 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06P D06L C02F C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 099 586 A (HORWITZ COLIN P ET AL) 8. August 2000 (2000-08-08) in der Anmeldung erwähnt	1-12, 33-38
Y	Spalte 2, Zeile 22 - Zeile 63 Spalte 10, Zeile 58 - Zeile 64	31,32
X	WO 98/03625 A (UNIV CARNEGIE MELLON) 29. Januar 1998 (1998-01-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 18 Seite 11, Zeile 16 - Zeile 31	1-12, 33-38
Y	WO 99/34054 A (BAYER AG ; NOVONORDISK AS (DK)) 8. Juli 1999 (1999-07-08) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 13 Seite 7, Zeile 16 - Seite 9, Zeile 28	31,32
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fiocco, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01/48304 A (BAYER AG ; VOGT UWE (DE); LUND HENRIK (DK); NOVOZYMES AS (DK); SHI CAR) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Seite 1, Zeile 30 - Seite 2, Zeile 6 Seite 6, Zeile 11 - Seite 14, Zeile 26 -----	1-38
A	EP 1 092 762 A (BAYER AG) 18. April 2001 (2001-04-18) Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 42 -----	1-38
A	WO 97/36041 A (CALL HANS PETER ; CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND (DE)) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) Seite 6, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 18 -----	1-38
A	DE 197 26 241 A (CALL KRIMHILD) 24. Dezember 1998 (1998-12-24) Seite 2, Zeile 60 - Seite 3, Zeile 19 Seite 5, Zeile 5 - Seite 16, Zeile 13 Beispiele -----	1-38

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

P 2004/002274

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6099586	A	08-08-2000	US	5876625 A	02-03-1999
			AP	905 A	27-11-2000
			AP	1013 A	27-09-2001
			AT	225844 T	15-10-2002
			AT	233312 T	15-03-2003
			AU	730906 B2	15-03-2001
			AU	3665597 A	10-02-1998
			AU	720042 B2	25-05-2000
			AU	3735297 A	10-02-1998
			BR	9710514 A	24-10-2000
			BR	9710538 A	17-08-1999
			CA	2261228 A1	29-01-1998
			CA	2261229 A1	29-01-1998
			CN	1230979 A	06-10-1999
			CN	1230980 A	06-10-1999
			DE	69716275 D1	14-11-2002
			DE	69716275 T2	10-07-2003
			DE	69719337 D1	03-04-2003
			DE	69719337 T2	08-04-2004
			DK	923635 T3	23-06-2003
			EP	0918840 A1	02-06-1999
			EP	0923635 A2	23-06-1999
			ES	2186906 T3	16-05-2003
			ES	2197356 T3	01-01-2004
			HK	1020350 A1	06-06-2003
			HK	1020750 A1	24-10-2003
			JP	2001503073 T	06-03-2001
			JP	2000515194 T	14-11-2000
			NO	990266 A	22-03-1999
			NO	990267 A	15-03-1999
			NZ	333795 A	28-07-2000
			NZ	333796 A	29-09-2000
			PL	331316 A1	05-07-1999
			PL	331352 A1	05-07-1999
			PT	923635 T	31-07-2003
			RU	2193049 C2	20-11-2002
			RU	2193050 C2	20-11-2002
			US	6136223 A	24-10-2000
			WO	9803625 A1	29-01-1998
			WO	9803626 A2	29-01-1998
			US	6241779 B1	05-06-2001
			US	5853428 A	29-12-1998
WO 9803625	A	29-01-1998	US	5876625 A	02-03-1999
			AP	905 A	27-11-2000
			AP	1013 A	27-09-2001
			AT	225844 T	15-10-2002
			AT	233312 T	15-03-2003
			AU	730906 B2	15-03-2001
			AU	3665597 A	10-02-1998
			AU	720042 B2	25-05-2000
			AU	3735297 A	10-02-1998
			BR	9710514 A	24-10-2000
			BR	9710538 A	17-08-1999
			CA	2261228 A1	29-01-1998
			CA	2261229 A1	29-01-1998
			CN	1230979 A	06-10-1999
			CN	1230980 A	06-10-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P2004/002274

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9803625 A		DE 69716275 D1	14-11-2002
		DE 69716275 T2	10-07-2003
		DE 69719337 D1	03-04-2003
		DE 69719337 T2	08-04-2004
		DK 923635 T3	23-06-2003
		EP 0918840 A1	02-06-1999
		EP 0923635 A2	23-06-1999
		ES 2186906 T3	16-05-2003
		ES 2197356 T3	01-01-2004
		HK 1020350 A1	06-06-2003
		HK 1020750 A1	24-10-2003
		JP 2001503073 T	06-03-2001
		JP 2000515194 T	14-11-2000
		NO 990266 A	22-03-1999
		NO 990267 A	15-03-1999
		NZ 333795 A	28-07-2000
		NZ 333796 A	29-09-2000
		PL 331316 A1	05-07-1999
		PL 331352 A1	05-07-1999
		PT 923635 T	31-07-2003
		RU 2193049 C2	20-11-2002
		RU 2193050 C2	20-11-2002
		US 6136223 A	24-10-2000
		WO 9803625 A1	29-01-1998
		WO 9803626 A2	29-01-1998
		US 6099586 A	08-08-2000
		US 6241779 B1	05-06-2001
		US 5853428 A	29-12-1998
WO 9934054 A	08-07-1999	AU 1663499 A	19-07-1999
		BR 9814332 A	06-11-2001
		CA 2314978 A1	08-07-1999
		CN 1283241 T	07-02-2001
		CZ 20002144 A3	12-09-2001
		WO 9934054 A1	08-07-1999
		EP 1045934 A1	25-10-2000
		ID 26252 A	07-12-2000
		JP 2002500284 T	08-01-2002
		PL 341603 A1	23-04-2001
		RU 2220243 C2	27-12-2003
		TR 200001832 T2	21-08-2001
		US 6048367 A	11-04-2000
		US 2001042274 A1	22-11-2001
WO 0148304 A	05-07-2001	AU 2152301 A	09-07-2001
		CA 2395278 A1	05-07-2001
		CN 1423716 T	11-06-2003
		WO 0148304 A1	05-07-2001
		EP 1274898 A1	15-01-2003
		JP 2003527494 T	16-09-2003
		US 2003040455 A1	27-02-2003
EP 1092762 A	18-04-2001	DE 19948989 A1	23-05-2001
		EP 1092762 A1	18-04-2001
		US 6380142 B1	30-04-2002
WO 9736041 A	02-10-1997	DE 19612193 A1	02-10-1997
		AU 2505897 A	17-10-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Nationales Aktenzeichen

P2004/002274

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9736041	A		WO	9736041 A1	02-10-1997
DE 19726241	A	24-12-1998	DE	19726241 A1	24-12-1998
			WO	9901607 A2	14-01-1999